

SPINDICHTE UND LADUNGSTRANSFER IN FERRITEN

DISSERTATION

zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Hilmar Franke
aus Meinerzhagen

Bochum · 1979

SENDICHTTE UND
CADUNSTER ANFERN
IN FERTTEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

SPINDICHTE UND LADUNGSTRANSFER IN FERRITEN

DISSERTATION

zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Hilmar Franke
aus Meinerzhagen

Bochum · 1979



Dissertation eingereicht am:....10..Januar..1979

Tag der mündlichen Prüfung:.....9. Februar 1979

Referent: Prof. Dr. M. Rosenberg

Korreferent: Prof. Dr. H. Micklitz

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung	1
1. Ferrite mit Spinellstruktur	4
1.1 Tetraeder- und Oktaederplätze	4
1.2 Symmetrie der Kationenplätze	8
2. Präparation und Quarakterisierung der Proben	11
2.1 Probenpräparation	12
2.1.2 Oxalatmethode	12
2.1.3 Hydroxidmethode	13
2.1.3.1 Herstellung der Mischhydroxide	13
2.1.3.2 Kristallwachstum und Sinterprozess	16
2.1.4 Diskussion der Präparation	20
2.2 Gitterkonstanten der Systeme $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ mit Me = Co, Ni, Cr	21
3. Theoretische Grundlagen	24
3.1 Elektrische Ladungsdichte am Kernort	24
3.2 Elektrischer Feldgradient	25
3.3 Magnetisches Hyperfeinfeld	27
3.3.1 Corepolarisation	27
3.3.2 Magnetisches Dipolfeld	29
3.3.3 Supertransferiertes Feld	30
4. Experimentelles	33
4.1 Mössbauerspektrometer	33
4.1.1 Antriebssystem	34
4.1.2 Mössbauerquellen	36
4.1.3 Vielkanalanalysator (VKA)	36
4.1.4 Detektoren	37
4.1.5 Probenhalterung	38
4.2 Messungen bei variablen Temperaturen	39
4.2.1 Messungen bei $4\text{K} \leq T \leq 700\text{K}$	39

4.2.2	Messungen im äußeren Magnetfeld	40
4.3	Auswertung der Spektren	41
4.3.1	Diskrete Teilspektren	42
4.3.2	Kontinuierliche Hyperfeinfeldverteilung	43
4.4	Fehlerbetrachtung	46
4.4.1	Auswertefehler	46
4.4.2	Messfehler	46
5.	Reines und schwach dotiertes Magnetit	48
5.1	Die kubische Phase ($T > T_V$)	48
5.2	Verweyübergang	50
5.3	Tieftemperaturphase	52
5.3.1	Einstellung der c-Achse	52
5.3.2	Hyperfeinparameter des Tieftemperaturpektrums	53
5.3.3	Parameter des lokalisierten Fe^{2+} -Teilspektrums	56
5.3.4	Quantitativer Fit durch Messung mit polarisierter γ -Strahlung	58
5.4	Vergleich der Ergebnisse mit Modellen	61
5.5	Unterdrückung des Verweyüberganges durch Dotierung	65
5.5.1	Substitutionen mit $Fe^{2+}/Fe^{3+} \leq 1$	65
5.5.2	Substitutionen mit $Fe^{2+}/Fe^{3+} \geq 1$	67
6.	Ionenordnung auf A- und B-Plätzen	71
6.1	Kationenverteilung auf A- und B-Plätzen	71
6.1.1	$Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)	72
6.1.2	$Co_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)	72
6.1.3	$Cr_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 2$)	75
6.2	Kationenordnung auf B-Plätzen und Spindichteverteilung	78
6.2.1	Hyperfeinfeldparameter und Spindichte	78
6.2.2	Kationenverteilung und Spindichte	79
6.2.2.1	Experimentelle Hyperfeinfeldverteilung für $Me_xFe_{3-x}O_4$, $Me = Co, Ni$	80
6.2.2.2	Experimentelle Ergebnisse für $Cr_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0,7$)	83
6.2.2.3	Statische Kationenverteilung als Ursache für gemessene Spindichten	84

6.2.2.4	Besonderheiten des Systems $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	88
6.3	Anionenverteilung bei F^- -substituiertem Magnetit	92
6.3.1	Experimentelle Ergebnisse	92
6.3.2	Statistische F^- -Verteilung und die Spindichte	94
6.3.3	Einfluß der F^- -Substitution auf die A-B-WW	96
7.	Ladungstransfer auf Oktaederplätzen	98
7.1	Linienbreite und Ladungstransfer	98
7.2	Experimentelle Ergebnisse aus Tieftemperaturspektren	100
7.2.1	$\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0,25$)	100
7.2.2	$\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,70$)	101
7.2.3	$\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) Me = Co, Ni	102
7.2.3.1	Bereich mit kleiner Fe^{2+} -Konzentration	102
7.2.3.2	Bereich hoher Fe^{2+} -Konzentration	104
7.3	Vergleich der Ergebnisse mit elektrischen Messungen	109
7.3.1	Größenordnung der Frequenz des schnellen Austausches	109
7.3.2	Konzentrationsabhängigkeit des schnellen Austausches	110
7.3.3	Schneller Ladungsaustausch in störstellenfreien Clustern	111

A.	Anhang	
A.1	Elektrostatische Wechselwirkung	113
A.1.1	Isomerieverschiebung	115
A.1.2	Elektrische Quadrupolwechselwirkung	116
A.2	Magnetische Dipolwechselwirkung	120
A.3	Kombinierte elektrische Quadrupol- und magnetische Dipolwechselwirkung	121
A.3.1	$H \parallel U_{33}, j_a = \frac{3}{2}, \eta \neq 0$	121
A.3.2	Beide WW von gleicher Größenordnung $\eta = 0$	124
A.3.3	$\mu H \gg eQ U_{33}$	
A.3.4	$j = \frac{3}{2}$, Hyperfeinfeld senkrecht zum Feldgradienten	126
A.4	Polarisation	129
A.4.1	Linear polarisierte γ -Strahlung	129
A.4.2	Zirkular polarisierte γ -Strahlung	130
	Zusammenfassung	131
	Literaturverzeichnis	133

Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Systemen mit verschiedenen Lokalisierungsgraden der Valenzelektronen. Bei magnetisch polarisierten Elektronen läuft das Problem auf die Bestimmung der Spindichte Verteilung hinaus. Über die Betrachtung der Spindichte Verteilung als Funktion der Temperatur sollte geklärt werden, ob gemischt valente elektronische Zustände einem schnellen elektronischen Austausch unterliegen.

Auswahl der Systeme: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ enthaltende Spinelle

Geeignet für das Studium der Spindichte Verteilung erschienen die Fe^{2+} und Fe^{3+} enthaltenden Ferrite mit Spinellstruktur aus folgenden Gründen:

- a) Die Spinelle sind ionische Verbindungen mit relativ hohem Lokalisierungsgrad der Elektronen.
- b) Eisenionen auf gleichen Gitterplätzen können zwei verschiedene Wertigkeiten annehmen.
- c) ^{57}Fe stellt eine sehr gute Sonde für lokale Hyperfein-feldmessungen dar.
- d) Es gibt verschiedene Systeme mit einer hohen Curietemperatur, welche sich in weiten Bereichen nur wenig ändert.

(Z.B.: $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$ in $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$.)

Ausgangspunkt aller untersuchten Spinellsysteme in dieser Arbeit war Magnetit mit einem Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1$ auf den interessanten kristallografischen B-Plätzen. Durch Substitution von Co^{2+} und Ni^{2+} für Fe^{2+} wurde $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} < 1$ erzeugt, während über die Substitution von Cr^{3+} für Fe^{3+} die d-Elektronendichte auf den B-Plätzen erhöht wurde.

In die gleiche Richtung zielte die Substitution von F^- für

O²⁻. Hierbei allerdings wurde die d-Elektronenkonzentration auf den B-Plätzen verändert, ohne daß dort Störstellen eingebaut wurden.

Auswahl der Messmethode: Mössbauereffekt

Für die Messung der lokalen Valenzelektronenverteilung, bzw. der Spindichteverteilung kamen die Kernresonanz- und die Mössbauerspektroskopie in Betracht.

Die Mössbauerspektroskopie zeigt zwar gegenüber der Kernresonanz die geringere Auflösung. Andererseits aber eignet sie sich besser zum Studium der Elektronendichteverteilung, weil sie außer dem Hyperfeinfeld auch die Bestimmung der Elektronendichte am Kernort (Isomerieverschiebung) und die der elektrischen Quadrupolwechselwirkung erlaubt.

Durch Kombination der Messwerte läßt sich eine eindeutige Relation zwischen Ladungszustand und Hyperfeinfeld herstellen. Darüber hinaus kann man elektrische Relaxationsprozesse nachweisen, die in der Größenordnung der Lebensdauer des Mössbauerniveaus liegen.

So konnten elektronische Relaxationsprozesse mit Hilfe des Mössbauereffekts z.B. bei Eu₃S₄ (Eu²⁺/Eu³⁺) von Berkooz et al. [BerM] nachgewiesen werden. Bei Spinellferriten wurden derartige Relaxationsvorgänge von van Diepen untersucht. [DieL] Sämtliche Arbeiten wurden allerdings an magnetisch ungeordneten Systemen vorgenommen.

Die elektrische Gleichstromleitfähigkeit σ der untersuchten Verbindungen wird nach [JonH, AusM] gemäß

$$\sigma(T) = n e \mu(T) = n e \mu_{\infty} \exp(-q/kT) \quad (1)$$

beschrieben. Dabei bedeuten: n = Ladungsträgerkonzentration, e = elektr. Elementarladung, μ = T abhängige Beweglichkeit, q = Anregungsenergie, k = Boltzmannkonstante, T = Temperatur.

Für die elektrisch gemessenen Anregungsenergien ergeben sich

Hoppingfrequenzen, die insbesondere bei höher dotiertem Magnetit bereits bei 77 K die Mössbauerfrequenz unterschreiten [NicB]. Damit erhebt sich die Frage, ob diese global gemessene Frequenz auch im lokalen Bereich nachweisbar ist, oder ob dies gar die lokale Hoppingfrequenz ist?

Von besonderem Interesse war somit ein erhoffter Beitrag zum Verständnis des Leitungsmechanismus im lokalen Bereich.

In Kapitel 1 wird kurz die Struktur der Spinelle vorgestellt, bevor in Kap. 2 die Herstellung und Charakterisierung der Systeme beschrieben wird.

Kapitel 3 und 4 beschäftigen sich mit den Messgrößen und der Messung des Mössbauereffektes.

Magnetit nimmt wegen des im Detail noch unverstandenen Verweyübergangs eine Sonderrolle ein.

In Kap. 5 werden die gemessenen Hyperfeinparameter der Tieftemperaturphase von Fe_3O_4 mit den bekannten Modellen verglichen.

Die Spindichteverteilung der untersuchten Systeme wird in Kap. 6 untersucht, bevor im 7. Kapitel auf die Frage eingegangen wird, ob die gemischten Ladungszustände Folge eines schnellen Elektronenaustausches sind.

Im Anhang wird allgemein die Kombination von magnetischer Hyperfeinwechselwirkung und elektrischer Quadrupolwechselwirkung beim Mössbauereffekt mit $j_a = \frac{3}{2}$ und $j_g = \frac{1}{2}$ erörtert.

1. Ferrite mit Spinellstruktur: globale Eigenschaften

Unter Ferrit¹⁾ versteht man die Verbindung von Fe(III)oxyd ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit einem oder mehreren meist zweiwertigen Metalloxyden (MO).

Von größerer technischer Bedeutung sind

Monoferrite: $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und

Hexaferrite: $\text{MO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$

Die Monoferritstruktur der Spinelle wurde nach dem Mineral Spinell MgAl_2O_4 benannt. Die allgemeine chemische Formel ist $\text{X Y}_2 \text{O}_4$. Man unterscheidet 2-3 Spinelle, bei denen X ein 2-wertiges, Y ein 3-wertiges Metall darstellen und 2-4 Spinelle, bei denen X 4-wertig und Y 2-wertig sind.

1.1 Tetraeder- und Oktaederplätze

Die primitive Zelle des Spinells besteht nach Abb. 1.1 aus 2 Einheiten [Kru].

Die Einheit D zeigt 4 mit Metallionen besetzte Plätze oktaedrischer Konfiguration. Die anderen 4 Oktaederplätze der Einheit D sind mit Sauerstoffionen besetzt.

In der Einheit C sind nur 4 Oktaederplätze mit Sauerstoffionen besetzt. Sie umgeben ein tetraedisch eingelagertes Metallion. Man bezeichnet die Tetraederplätze als A-Plätze und die Oktaeder- als B-Plätze.

Die kubische Elementarzelle erhält man aus der 'schachbrettartigen' Anordnung von C- und D-Einheiten neben- und übereinander. In jeder der 6 Richtungen des Raumes liegen neben einem C-Block D-Blöcke und umgekehrt.

¹⁾ im metallographischen Zusammenhang bedeutet Ferrit α -Eisen.

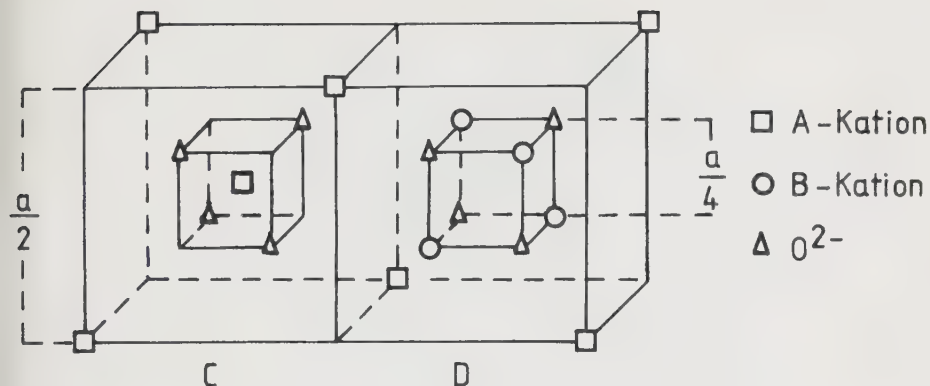


Abb. 1.1: Bausteine der Spinnellstruktur [Kru, SmiW]

Die kubische Elementarzelle besteht dann aus 4 C-Blöcken und 4 D-Blöcken.

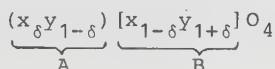
Da eine Kombination C+D nach Abb. 1.2

$$\begin{aligned}
 1 + 4 \cdot \frac{1}{8} + 2 \cdot \frac{1}{4} &= 2A\text{-Kationen} \quad \text{und} \\
 4 \cdot 1 &= 4B\text{-Kationen} \quad \text{sowie} \\
 8 \cdot 1 &= 8 O^{2-} \text{ Anionen}
 \end{aligned}$$

enthält, besteht die kubische Elementarzelle aus 8 Formeleinheiten $X Y_2 O_4$.

Man unterscheidet normale und inverse Spinelle, je nachdem ob die B-Plätze nur mit Ionen gleicher Wertigkeit (normal) z.B. $(Zn^{2+}) [Fe_2^{3+}] O_4$ oder mit Ionen gemischter Wertigkeit (invers) besetzt sind, wie beim Nickelferrit $(Fe^{3+}) [Ni^{2+} Fe^{3+}] O_4$.

Dazwischen gibt es noch gemischte Strukturen. Zur Beschreibung führt man einen Parameter δ ein.



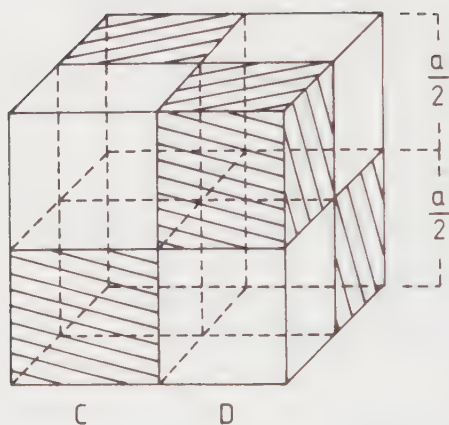


Abb. 1.2 Kubische Elementarzelle der Spinellstruktur [Kru]

Für einen normalen Spinell erhält man $\delta = 1$, für einen vollständig inversen Spinell ergibt sich $\delta = 0$.

Für das gemischte System $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ wurde δ für $0 \leq x \leq 1$ in dieser Arbeit bestimmt.

Das Sauerstoffuntergitter ist im Idealfall ein kubisch flächenzentriertes Gitter, dessen Ursprung man in Bild 1.1 im D-Block bei Verschiebung um $1/8$ der $[111]$ Raumdiagonale annehmen kann. Die Kantenlänge dieses fcc Sauerstoffgitters ist $a/2$.

Oktaeder- und Tetraederplätze der Kationen können als Lücken in dieser dichtesten Sauerstoffpackung angesehen werden. In Wirklichkeit sind die Sauerstoffionen meist etwas aus ihren Ideallagen verschoben. Die Verschiebung ist abhängig von der Größe und Art der die Lücken besetzenden Metallkationen, sowie von dem kovalenten Anteil an der

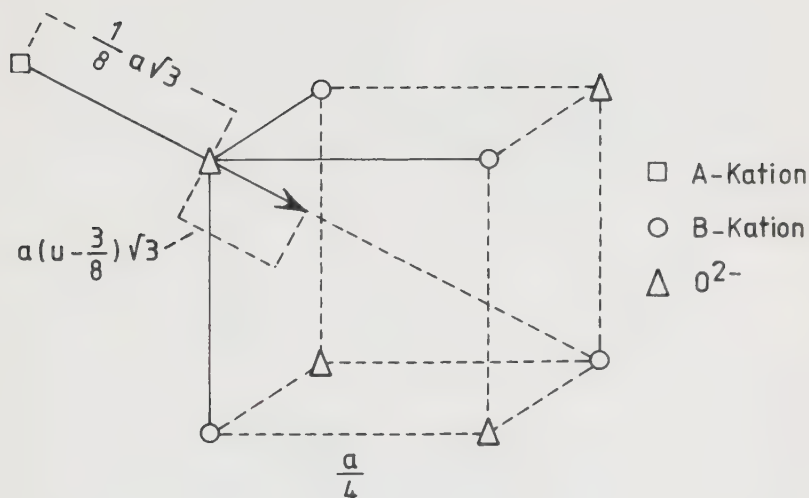


Abb. 1.3: Der Sauerstoffparameter u [Kru]

chemischen Bindung.

Abb. 1.3 zeigt, wie man die Verschiebung durch Einführung des Sauerstoffparameters u beschreiben kann.

Für $u = 3/8$ (keine Verzerrung) sind die Tetraederlücken kleiner als die Oktaederlücken. Daher gibt es eine Tendenz für kleinere Ionen, die oft eine höhere Wertigkeit haben z.B. Ge^{4+} , Fe^{3+} , die A-Plätze zu besetzen. Dieser Effekt kann bei einem Sauerstoffparameter $u > 3/8$, der die Größe beider Plätze angleicht, ausgeschaltet werden.

Neben der Größenbetrachtung sind für die Präferenz eines Ions für die oktaedrische oder tetraedische Koordination weitere Einflüsse wie elektrostatische Energie, Kristallfeldstabilisierung und kovalente Bindungsaffinität bestimmter Elektronenkonfigurationen wichtig.

Die elektrostatische Energie wird begünstigt, wenn höher geladene Ionen in die höher koordinierten Oktaederlagen gehen. Ionen mit einer abgeschlossenen d-Schale wie Zn^{2+} , Ga^{3+} und Cd^{2+} bilden in der tetraedrischen Konfiguration bevorzugt kovalente Bindungen zum Sauerstoff aus [Kru].

Bei Ionen mit nicht abgeschlossenen d-Schalen ist die Stabilisierung infolge der Kristallfeldenergie für beide Koordinationen zu berücksichtigen.

1.2 Symmetrie der Kationenplätze

Jedes Sauerstoffion besitzt nun 3 oktaedrische und einen tetraedrischen Kationennachbarn und seine Verschiebung wirkt sich auf deren Symmetrie aus. Während die Oktaedernachbarschaften der B-Plätze durch $u \neq 3/8$ verzerrt werden, wird die kubische Symmetrie der Tetraederplätze nicht verändert. Es ändert sich lediglich der Metall-Sauerstoffabstand,

Bei Symmetriebetrachtung kann man innerhalb der B-Plätze 4 verschiedene unterscheiden und sie als 4 B-Untergitter bezeichnen. Jedes dieser 4 B-Untergitter bildet ein fcc Gitter mit der Gitterkonstanten a .

In Abb. 2.1 sind 4 B-Plätze eingezeichnet, die jeweils zu den verschiedenen Untergittern gerechnet werden können. Man kann auch jedem dieser 4 B-Plätze eine der äquivalenten Richtungen $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ und $[11\bar{1}]$ zuordnen. Diese Achsen sind jeweils die Symmetrieachsen der B-Plätze.

Abb. 1.3 zeigt eines der 4 B-Untergitter mit seiner lokalen Symmetrieachse. Die zu anderen B-Untergittern zählenden Ionen sind entsprechend Abb. 1.4 gekennzeichnet.

Die nach entsprechenden Symmetrieachsen unterteilten B-Plätze besitzen 3-zählige Symmetrieachsen. Diese Achsen sind z.B. die Richtungen des lokalen Feldgradienten U_{33} .

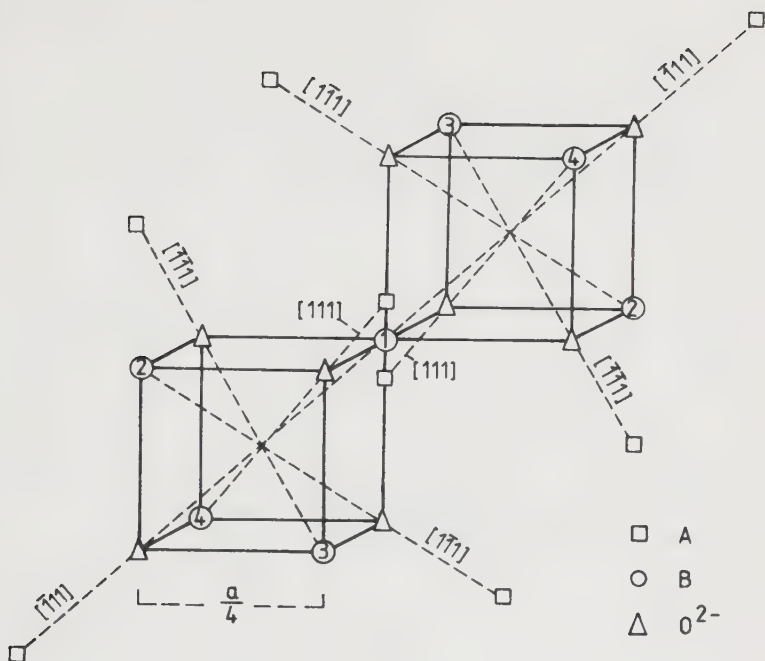


Abb. 1.4: Oktaederplätze der Spinellstruktur

Auch die A-Plätze können entsprechend verschiedener Symmetrieachsen in 2 A (fcc)-Untergitter unterteilt werden, solche A-Plätze, die in $[11\bar{1}]$ -Richtung einen ihrer nächsten O^{2-} -Nachbarn haben, und solche, die einen ihrer nächsten Nachbarn in $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ haben (Abb. 1.5).

Da die Umgebung jedes A-Platzes, auch bei $u \neq 3/8$ kubisch bleibt, bleiben die A-Plätze äquivalent und man kann im allgemeinen auf die Einführung von 2 A-Untergittern verzichten [SmiW].

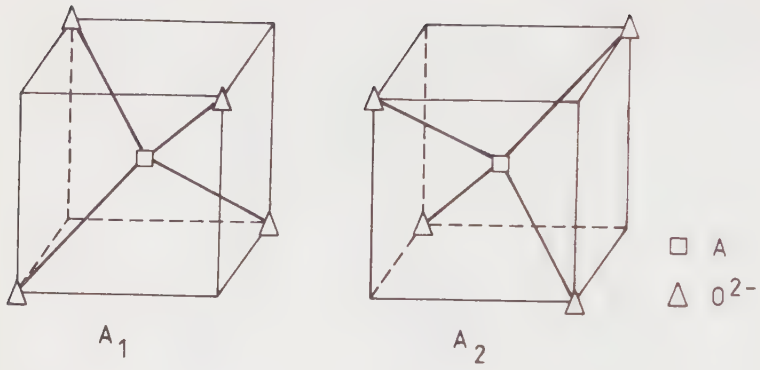


Abb. 1.5: Verschiedene A-Untergitter der Spinellstruktur

2. Präparation und Quarakterisierung der Proben

In diesem Abschnitt wird nach einer kurzen Übersicht über die üblichen Herstellungsmethoden, die jeweils auch ausprobiert wurden, die Präparation der für diese Arbeit benötigten Proben beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung vorgestellt.

Zusammensetzung	Konzentration	Abkühlrate
$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,75; 0,80; 0,85; 0,90; 0,95; 1,00	abgeschreckt
$\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,075; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,00	abgeschreckt
$\text{Ni Fe}_2\text{O}_4$	-	5 K/Stunde
$\text{Co Fe}_2\text{O}_4$	-	5 K/Stunde
$\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	x = 0,20; 0,40; 0,60; 0,70; 1,00; 1,20; 1,30; 1,40; 1,50; 1,70; 2,00	abgeschreckt
$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,00	abgeschreckt
$\text{Cd}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40	abgeschreckt

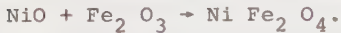
Abb. 2.1: Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben. Abgeschreckt bedeutet, daß die Proben innerhalb des Sinterrohres in eine kalte ($T \approx 300 \text{ K}$) Zone gezogen wurden.

Die F-substituierten Proben wurden von T. Whall und M.R.B. Jones [WhaJ] aus den Ausgangsmaterialien $\text{Fe} + \text{FeF}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ bei 1000°C unter Druck hergestellt.

2.1 Probenpräparation

Für die Herstellung von Spinellen der Zusammensetzung $(\text{Me}_1^{2+}) [\text{2Me}_2^{3+}] \text{O}_4$ mit den Metallionen Me_1 und Me_2 werden 3 verschiedene Herstellungsmethoden angewandt: Oxid-, Oxalat- und die Hydroxidmethode.

2.1.1 Bei der *Oxidmethode* wird ein stöchiometrisches Oxidgemisch aus den entsprechenden Materialien gesintert, z.B.



Sinterungstemperatur und -zeit müssen so gewählt werden, daß eine ausreichende Homogenität der Proben erreicht wird. Die Sinterung muß in inerter Atmosphäre erfolgen, damit Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse vermieden werden. Ein großer Nachteil dieser Methode ist die erreichte Homogenität in kleinsten Bereichen. Die Korngröße der Ausgangssubstanzen ist relativ groß und daher lassen sich auch bei sorgfältigster Pulvermischung Konzentrationsschwankungen, die die Clusterbildung fördern, nicht vermeiden. Eine Verbesserung in dieser Richtung wird erreicht durch die Oxalatmethode.

2.1.2 Oxalatmethode

Hier bringt man die Metallionen in Form von Oxalaten ein. Die Oxalate der Übergangsmetallionen Fe, Co und Ni sind sehr feinkörnig und die Homogenität des Ausgangsgemisches läßt sich sehr verbessern. Die chemische Reaktion läuft nun über den Zwischenzerfall:



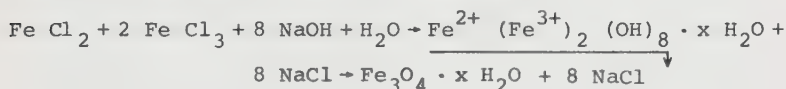
Der Einfluß der CO- und CO_2 -Bildung bei tiefen Temperaturen, sowie eventuell der Kristallwasserabspaltung auf die

Sinteratmosphäre, ist zu berücksichtigen.

2.1.3 Hydroxidmethode

Eine noch homogenere Mischung der Kationen erreicht man bei der Hydroxidmethode. Diese wurde in dieser Arbeit auch angewandt, weil bei der Untersuchung substitutioneller Unordnung, sowie lokaler Effekte höchste Anforderungen an die Probenhomogenität gestellt werden mußten.

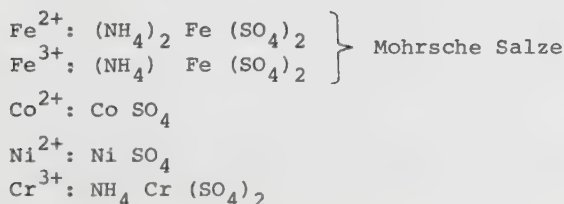
Am Beispiel des Magnetits läßt sich das Prinzip der Methode, die auch bei der Herstellung von Bitterlösung verwendet wird, leicht darstellen. Die chemische Summenformel der Reaktion kann man wie folgt darstellen:

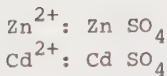


2.1.3.1 Herstellung der Mischhydroxide

Aus wässriger Lösung werden die Eisenionen mit Natronlauge als Mischhydroxide ausgefällt und gehen in der Wärme (50° C - 70° C) in $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ über. Bei Mischspinellen kann man nun entsprechend ihrer gewünschten Zusammensetzung die Fe^{2+} - bzw. die Fe^{3+} -Ionen durch andere Metallionen ersetzen.

Als Ausgangssubstanzen für die Einwaage wurden bei dieser Arbeit folgende Salze verwendet:





Für die Auswahl der Substanzen sprachen verschiedene Gründe: Die Mohrschen Salze zeigen eine besondere Stabilität in ihren Fe^{2+} , bzw. Fe^{3+} -Gehalten. Alle anderen Eisensalze sind schwer ohne einen gewissen Anteil der zweiten Wertigkeitsstufe, welche stark alterungsbedingt ist, darstellbar.

Trotz ihrer besseren Wasserlöslichkeit wurde auf die Verwendung von Chloriden verzichtet, weil Cl^- in der Wärme leicht oxidierend insbesondere auf Fe^{2+} wirken kann.

Bei der Fällung der Hydroxide wurde darauf geachtet, daß die Ausfällung quantitativ erfolgte (Abb. 4.1).

Bei der Präparation von Cr^{3+} - und Zn^{2+} -Spinellen durfte der pH-Wert der Lösung nach der Fällung nicht größer als 12, bzw. 11 werden, da sonst die Zusammensetzung unstöchiometrisch geworden wäre. Zn^{2+} -Mangel würde bereits hier den Grundstein für spätere B-Leerstellen, bzw. die zweite Phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ legen.

Cr^{3+} -Mangel würde einen Überschuß an Fe^{2+} verursachen, der jedoch schnell bei den Versuchsbedingungen oxidieren und später die zweite Phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hervorrufen würde. Bei diesen Präparationen wurde der pH-Wert durch Zugabe von NH_4Cl abgesenkt und durch den Indikator Thymolphthalein beobachtet (Farbumschlag blau $\rightarrow$ farblos bei $\text{pH} = 10,3$). Technisch verlief die Fällung so, daß man die Lösung der Kationeneinwaage in die warme NaOH einfließen ließ.

Dabei sollte die Kationenlösung möglichst frisch, bei mäßiger Luftzufuhr und mäßiger Temperatur zur Vermeidung der Fe^{2+} -Oxidation gehalten werden. Bei höherem Fe^{2+} -Gehalt konnte der Reaktionsablauf direkt visuell kontrolliert werden. Der ausfallende Niederschlag zeigte direkt eine schwarze bzw. dunkle Färbung. Entstanden auf der Flüssigkeit braune, bzw. graue Niederschläge, so verlief die Fällung nicht stöchiometrisch. Es entstand $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder das sofort weiter

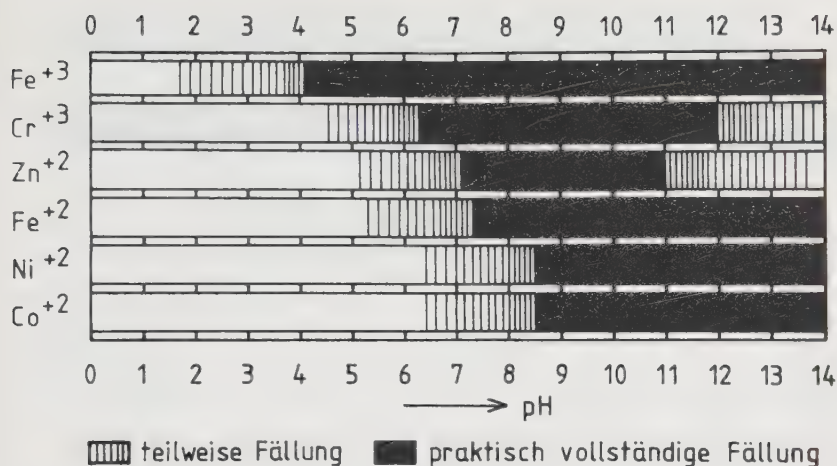


Abb. 2.1: Bereiche quantitativer Hydroxidfällung [Lux]
 Die Werte beziehen sich annähernd auf 0,1 molare
 Lösungen bei 20° C.

oxidierende $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Der Niederschlag wurde mehrfach in der Wärme ($\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) dekantiert, dann filtriert und getrocknet.

Wie Guinieraufnahme, Mössbauerspektrum und Magnetprobe zeigten, war die Spinellstruktur mit der ferrimagnetischen Ordnung bereits vorhanden. Infolge der schlechten Kristallisation waren die Röntgen- und Mössbauerlinien jedoch sehr verbreitert. Eine einfache Magnetprobe z.B. für ein System wie $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ zeigte jedoch schon hier, daß die Verbindungen mit $x > 0,8$ eine Curietemperatur oberhalb der Raumtemperatur hatten.

Die Röntgenaufnahmen in Abb. 2.2 zeigen, daß nach Fällung und Trocknung die Spinellstruktur bereits vorliegt. Diffuse, breite Linien sind jedoch ein Indiz für kleine kristallisierte Bereiche, bzw. starke Fluktuationen der Gitterkonstanten.

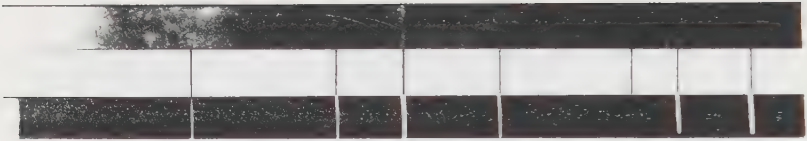


Abb. 2.2: Guinieraufnahme von Magnetit
a) nach Fällung und Trocknung
b) nach Kristallisation bei 1420° C

In Abb. 2.3 ist das Mössbauerspektrum der gleichen Substanz von Abb. 2.2 a dargestellt. Hyperfeinfelder und Isomerieverschiebung des A- und B-Platzes zeigen bereits annähernd ihre kristallinen Werte, jedoch sind die Linien noch sehr breit. Das Spektrum in Abb. 2.3 zeigt außerdem, daß die Teilchen noch so klein sind, daß sie superparamagnetische Relaxation zeigen. Letztere wurde von Haneda [HanM] für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei Teilchengrößen von 0,6 bis 1 μm beobachtet [BelP]. Die frisch gefällte und getrocknete Substanz ist sehr empfindlich gegenüber Oxidation.

In Abb. 2.4 ist das Spektrum der Probe von Abb. 2.3 dargestellt, nachdem diese 6 Monate bei Raumtemperatur an der Luft gelagert wurde. Die kristallisierte Probe veränderte sich im gleichen Zeitraum nur um wenige Prozent (Oxidation: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), während die schlecht kristallisierte Probe in eine stabile Konzentration nahe $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ überging. Die Spektren zeigen keinerlei zweite Phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.1.3.2 Kristallwachstum und Sinterprozess

Die nach der Hydroxidmethode hergestellten Ferrite wurden zur besseren Kristallisation bei Temperaturen zwischen 1200° C und 1420° C in inerter Atmosphäre gesintert. Die Temperatur richtete sich nach dem Fe^{2+} -Gehalt der Probe.

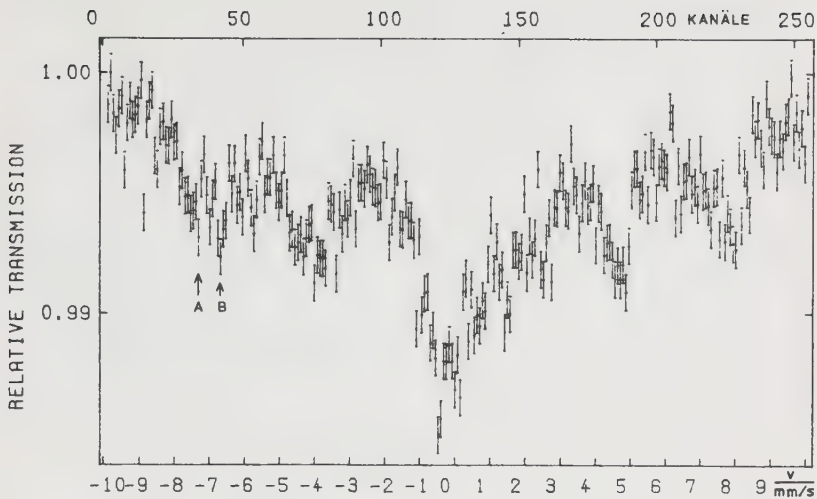


Abb. 2.3: Mössbauerspektrum von Magnetit nach Ausfällung und Trocknung (superparamagnetische Relaxation erkennbar)

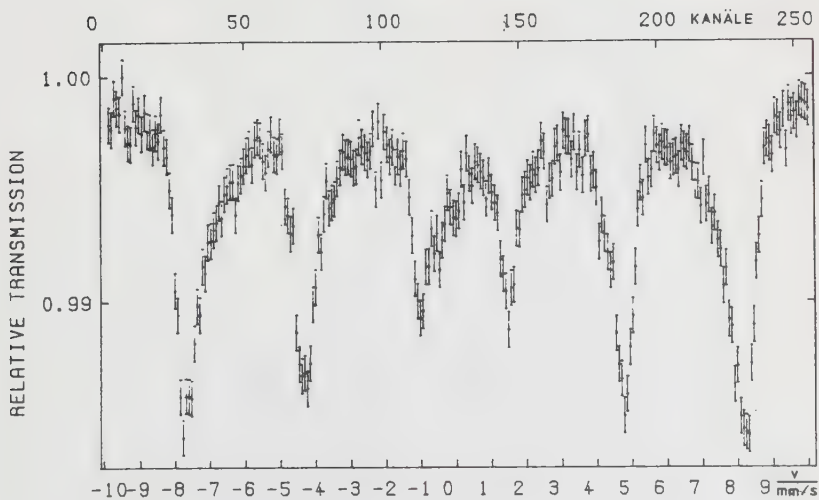


Abb. 2.4: Mössbauerspektrum von gealtertem, schlecht kristallisiertem Magnetit (oxidiert zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Fe_3O_4 und die Chromferrite wurden bei 1420°C 3-4 h gesintert, für CoFe_2O_4 und NiFe_2O_4 war eine Sintertemperatur von 1200°C ausreichend.

Abb. 2.5 zeigt das Phasendiagramm für das System $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$. Es ist zu erkennen, daß die inerte Atmosphäre besonders wichtig ist, um beim Aufheizen bzw. beim Abkühlen die teilweise Oxidation zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu verhindern.

Die Sinterung wurde in einem möglichst gasdichten Keramikrohr innerhalb eines Rohrofens bei Gasdurchfluß durchgeführt. Der Gasdurchfluß hatte u.a. den Vorteil, daß zu Beginn der Sinterung entstehende Gase wie H_2O , NH_3 und CO_2 laufend verdünnt wurden. Die abzuschreckenden Proben wurden nach der Sinterung in eine von außen gekühlte Zone des Keramikrohrs gezogen.

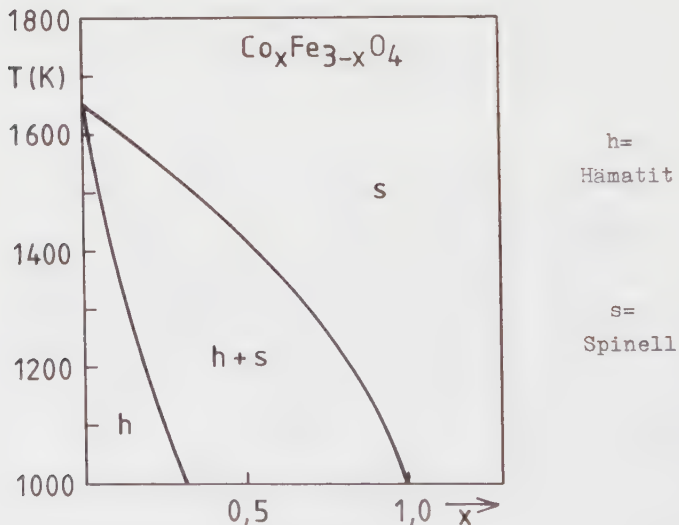


Abb. 2.5: Phasendiagramm für $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ [Müls]

Aus Abb. 2.6 ist zu ersehen, daß mit steigendem Fe^{2+} -Gehalt der Sauerstoffpartialdruck abnehmen muß, wenn man keine teilweise Oxidation mit Kationenleerstellen in Kauf nehmen will. Selbst bei 1300°C muß der Sauerstoffpartialdruck noch sehr gering sein. Eine Oxidation ist am Fe_3O_4 durch Mössbauermessungen sehr gut durch die relative Intensität des A-Teilspektrums zum B-Teilspektrum nachweisbar.

Bei der Oxidation von Fe_3O_4 zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ verändert sich das Verhältnis des B-Teilspektrums zum A-Teilspektrum (I_B/I_A) von 2 auf 1,67 und die Hyperfeinfelder laufen zusammen (Abb. 2.3, 2.4).

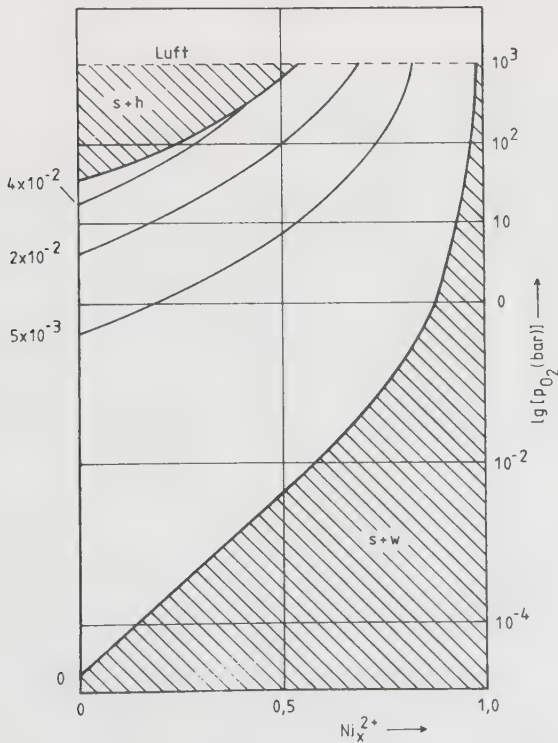


Abb. 2.6: Phasendiagramm für $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bei 1300°C [Zac]

Die Sinterbedingungen, O_2 -Partialdruck (p_{O_2}) und Temperatur, wurden wie folgt ermittelt: Der p_{O_2} -Wert wurde so gering wie möglich durch Verwendung hochreiner Gase gehalten. Die entsprechende Temperatur wurde soweit erhöht, bis die Mössbauerspektren der Magnetitproben ein Intensitätsverhältnis von $I_B/I_A = 2$ aufwiesen. Dabei ergab sich für Magnetit eine Temperatur von $1420^\circ C$. Die Sintertemperaturen der Mischkristallreihen wurden linear zwischen den Endwerten interpoliert.

Für die Magnetitproben, sowie für Kobalt- und Nickelferrit, wurden die Gitterkonstanten und die Suszeptibilitäten bei Raumtemperatur gemessen und eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten erzielt.

2.1.4 Diskussion der Präparation

Ein Kriterium für das Auftreten partieller Oxidation mit Kationenfehlstellen bei Magnetit ist die Untersuchung des Verweyüberganges. Er wird blockiert bei einer Einführung von 5 % Fehlstellen. In der Tieftemperaturphase von Magnetit sind Fe^{2+} und Fe^{3+} in einer komplizierten Phase getrennt angeordnet. Fehlstellen oder Substitutionen verhindern die Bildung dieser Phase. Im Mössbauerspektrum verschwindet damit die Intensität eines charakteristischen Fe^{2+} -peaks [RomCE]. Bei der Übergangstemperatur fällt die elektrische Leitfähigkeit von reinem Magnetit um zwei Größenordnungen ab. Verunreinigungen und Fehlstellen verringern diesen Abfall. In dieser Arbeit wurden die Tieftemperspektren als Qualitätsgarantien angesehen.

Zur gemeinsamen Fällung der Hydroxide kamen als Base NaOH oder NH_4OH in Frage. Die besten Ergebnisse im Hinblick auf größere Teilchen wurden bei Verwendung von NaOH und entsprechend notwendigem Abpuffern mit NH_4Cl erzielt. Zu große Mengen Ammoniak führten zu Schwierigkeiten bei der ersten Sinterung.

Natrium konnte in den gesinterten Proben mit Flammprobe oder mit der Mikrosonde nicht, bzw. nur im ppm-Bereich nachgewiesen werden.

2.2 Gitterkonstanten

Sämtliche Beugungsbilder wurden von Pulverproben mit einer Guinierkamera unter Verwendung von Co K_α -Strahlung aufgenommen. Zur Absoluteichung war dem Absorber ein bei 800°C entspanntes Siliziumpulver beigemischt. Somit konnten systematische Fehler, wie z.B. Filmschrumpfung korrigiert werden. Für jede Probe wurde zunächst die Korrektur für $\Delta \sin^2 \theta$ zwischen gemessenem Wert θ_e und idealem Wert θ_c als Funktion von $F_\theta = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta_e}{\theta_e} + \frac{\cos^2 \theta_e}{\sin \theta_e} \right)$ bestimmt [LipS]. Die damit ermittelten Gitterkonstanten wurden als Funktion von F_θ grafisch auf den 90° -Fall extrapoliert und korrigiert. Die so erhaltenen Gitterkonstanten sind für die Systeme $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ für $0 \leq x \leq 1$, sowie für $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ für den Bereich $0 \leq x \leq 2$ in Abb. 2.7 bis Abb. 2.9 dargestellt. Die Werte für das System $\text{Fe}_3\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ folgen nach [WhaJ] der Vegardschen Geraden.

Beim $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ handelt es sich um abgeschreckte Proben. Nur die Endkonzentration $x = 1$ wurde auch als langsam abgekühlte Probe mit einer Abkühlrate von 5 Grad/h hergestellt.

Die etwas höheren Werte für die Gitterkonstanten gegenüber den Literaturwerten können damit erklärt werden, daß anstelle von zwei Sinterprozessen, wie bei $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, nur einer angewandt wurde.

Der Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ führte zur Unterteilung des Systems in drei Gebiete:

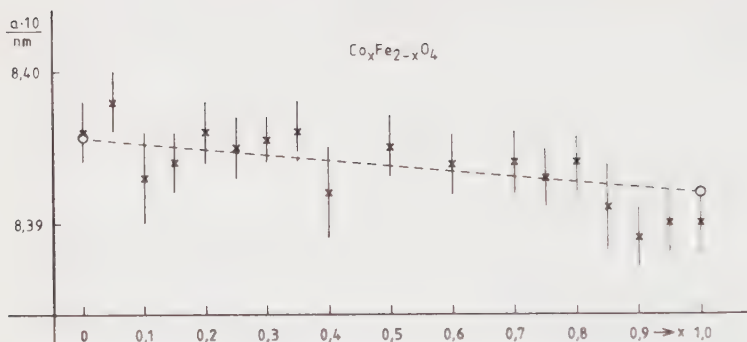


Abb. 2.7: Gitterkonstanten von $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, mit unterbrochener Linie sind Literaturwerte eingezeichnet [LanB].

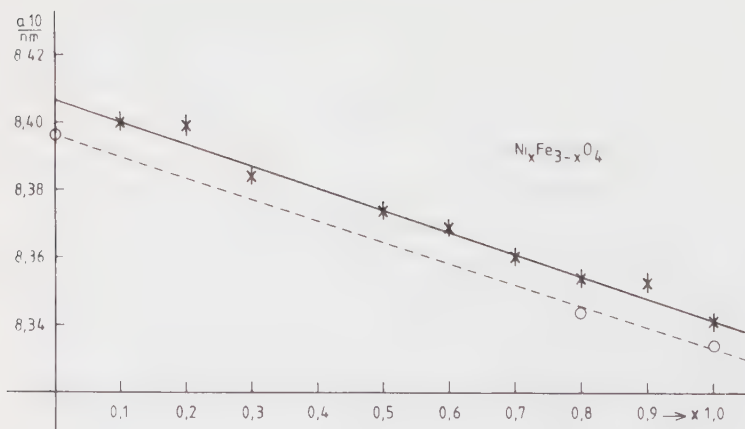


Abb. 2.8: Gitterkonstanten von $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, mit unterbrochener Linie sind die Werte nach Parker [ParT] eingezeichnet.

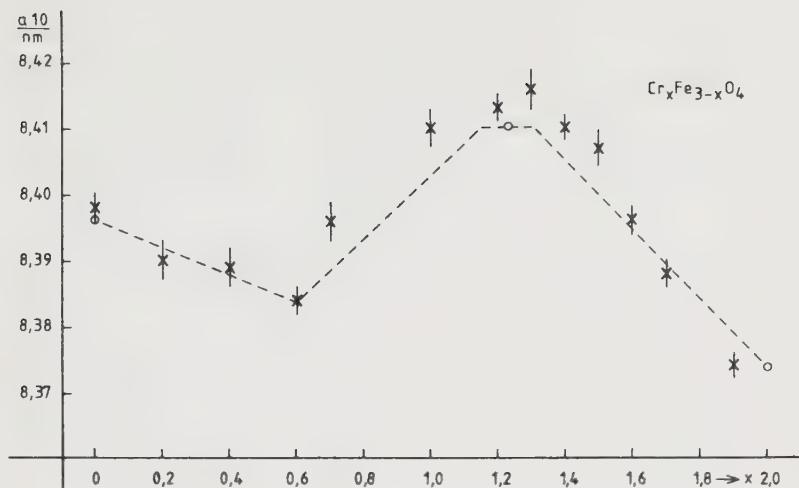


Abb. 2.9: Gitterkonstanten von $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$; mit unterbrochener Linie sind die Werte nach Robbins [RobW] eingezeichnet.

I: $0 \leq x \leq 0,7$

II: $0,7 \leq x \leq 1,3$

III: $1,3 \leq x \leq 2,0$

In diesen Gebieten erfolgt der Kationeneinbau auf den A- und B-Gitterplätzen verschieden [Fra, RobW].

3. Theoretische Grundlagen

Die wesentlichen Wechselwirkungen im Festkörper werden von den äußeren Elektronen der eingebauten Ionen oder Atome getragen. Es entstehen magnetische Felder durch die Polarisation von lokalisierten- oder Leitungselektronen. Ionen oder Elektronen üben elektrostatische Kräfte auf ihre Nachbarn aus. Die elektrischen und magnetischen Felder, die am Ort der Atomhülle bestehen, werden durch Vermittlung der inneren Elektronen an den Kernort transferiert.

Im Hinblick auf Messbarkeit durch den Mössbauereffekt am ^{57}Fe interessieren hier besonders die Elektronendichte, der elektrische Feldgradient und das magnetische Hyperfeinfeld.

3.1 Elektrische Ladungsdichte am Kernort

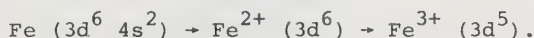
Sei $\psi_i(\vec{r})$ die Wellenfunktion eines Elektrons und $|\psi_i(\vec{r})|^2$ die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit im Ortsraum. Dann ist die elektrische Ladungsdichte $\rho_i(\vec{r})$, am Kernort $\rho_i(0) \sim |\psi_i(0)|^2$. Da nur die s-Elektronen eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben, tragen nur sie zur gesamten Ladungsdichte $\rho(0) = \sum_i \rho_i(0)$ bei. Genauer betrachtet können auch die $p_{1/2}$ -Elektronen einen geringen Beitrag zu $\rho(0)$ liefern, der jedoch im allgemeinen vernachlässigt werden kann. [GreG, Weg, Gon1].

Beim ^{57}Fe würde z.B. die Abgabe der 4s-Elektronen an den Sauerstoff eine deutliche Verringerung von $\rho(0) \sim |\psi(0)|^2$ bewirken.

Polare Bindungsanteile führen zu Zwischenwerten in der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort.

Die interessanten d-Elektronen beeinflussen $|\psi(0)|^2$ nur

indirekt. Die 3d-Orbitale durchdringen zumindest die 3s-Orbitale und schirmen dadurch zeitweilig 3s-Elektronen vom Kern ab. Je mehr 3d-Orbitale also besetzt sind, desto besser werden die zeitweilig außerhalb liegenden s-Elektronen abgeschirmt. Ionisiert man neutrales Fe zu Fe^{2+} , werden zunächst die 4s-Elektronen abgegeben, beim Übergang zu Fe^{3+} ein weiteres 3d-Elektron



Für die Ladungsdichte am Kernort kann man dabei folgende Reihenfolge angeben:

$$\rho(\text{Fe}^{2+}) < \rho(\text{Fe}^{3+}) < \rho(\text{Fe})$$

Delokalisierung der d-Elektronen und zeitabhängige Sprungmechanismen führen zu einem zeitlichen Mittelwert $\langle \rho(0) \rangle$, dem man eine mittlere Wertigkeit zuordnen kann.

3.2 Elektrischer Feldgradient

In Abschnitt 1.1 wurde das B-Untergitter in B_1 , B_2 , B_3 und B_4 unterteilt, und die A-Plätze in A_1 und A_2 . Bei den A-Untergittern kann man auf die Unterscheidung verzichten, weil beide Plätze die gleiche Symmetrie besitzen. Die Symmetrieachse bei den B_i -Untergittern ist eine trigonale Achse entlang einer der entsprechenden Raumdiagonalen. Diese Achse ist identisch mit der Achse des größten elektrischen Feldgradienten.

Abb. 3.1 zeigt die einem B-Kation benachbarten Sauerstoffionen und deren Symmetrie.

Bei Verzerrung der Sauerstofflagen ($u \neq \frac{3}{8}$) werden sich im allgemeinen die jedem B_i -Untergitter zugeordneten Feldgradienten U_{33}^i unterscheiden. Neben dem Feldgradienten des Kristallfeldes U_{33} gibt es noch den Feldgradienten q_V , der durch asymmetrische Verteilung der äußeren Valenzelektro-

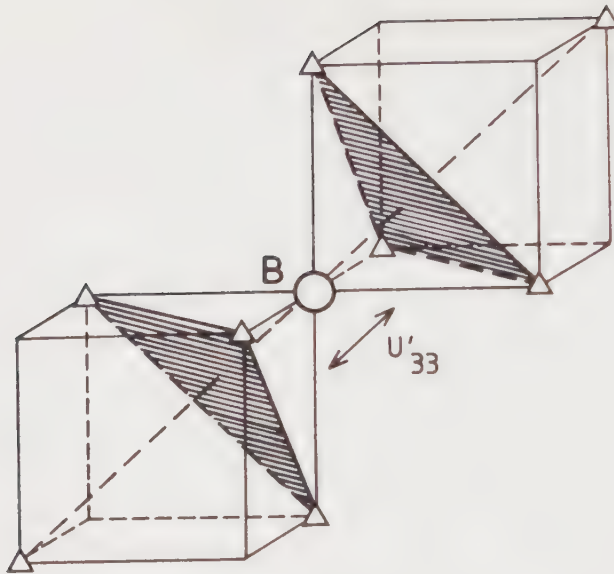


Abb. 3.1: Sauerstoffnachbarschaft eines B-Kations
 Δ = Sauerstoff, O = B-Kation

nen auftritt. Letzterer ist klein bei nahezu kugelsymmetrischer Elektronenverteilung, z.B. bei Fe^{3+} , jedoch deutlich messbar z.B. bei Fe^{2+} .

Die am Kernort induzierten Feldgradienten sind nach [FreW2] proportional U_{33} und q_V , den 'Quellgradienten'. In den Beziehungen für die Quadrupolwechselwirkung (Anhang) müssen U_{33} , bzw. q_V modifiziert werden durch die sog. Sternheimer Antiabschirmfaktoren, γ_∞ und R_q .

U_{33} bekommt z.B. den Faktor $(1-\gamma_\infty)$, wobei für γ_∞ bei Abschirmung durch s-Elektronen gilt $-7 > \gamma_\infty > -100$.

3.3 Magnetisches Hyperfeinfeld

Nach [WouS] kann man das effektive magnetische Hyperfeinfeld an den Kernorten von A- und B-Kationen als eine Summe von 4 Beiträgen auffassen.

$$H_{\text{eff}} = H_c + H_{\text{dip}} + H_{\text{SW}} + H'_{\text{cov}} \quad * \quad (3.1)$$

3.3.1 Corepolarisation

Der dominante Beitrag wird von H_c , der sog. Corepolarisation oder Fermikontaktwechselwirkung geliefert. Die polarisierten 3d-Elektronen üben auf die gepaarten s-Elektronen unterschiedliche Kräfte aus. Diejenigen s-Elektronen mit parallelem Spin zu den magnetischen Elektronen werden etwas angezogen und diejenigen mit antiparallelem Spin abgestoßen. Dadurch kommt es innerhalb einer s-Schale zu unterschiedlichen räumlichen Verteilungen der Spin $\uparrow$ - und der Spin $\downarrow$ Elektronen.

Freeman [FreW1, FreF] und Abragam [AbrHP] führen eine charakteristische Größe ψ_s , die zentrale Dichte ungepaarter Spins gemäß Gl. 3.2, ein.

$$\psi_s = \frac{4\pi}{S} \sum_{1s, 2s, 3s} |\phi_{\uparrow}(0)|^2 - |\phi_{\downarrow}(0)|^2 = \frac{H_c}{\text{Spin}} \quad (3.2)$$

Dabei bedeutet S den Gesamtspin des Kations und ϕ die einzelne s-Wellenfunktion der Elektronen. Die Summierung erfolgt über alle besetzten s-Schalen.

In Tabelle 3.1 sind die aus Hartree-Fock-Berechnung erhaltenen Werte einiger zweiwertiger Metallionen der Eisengruppe eingetragen.

Ion	V ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺
$\frac{\psi_s}{\text{rel. Einheiten}}$	2.8	3.1	2.5	2.9	3.3

Tab. 3.1: Dichte ungepaarter Spins am Kernort einiger Ionen [AbrHP]

Bei den μ_g -Berechnungen gehen die radiale Spindichteverteilung der 3d-Elektronen, sowie die Besetzung der Orbitale stark ein. Die Konfigurationen $3d^5 4s^2$ oder $3d^6$ für metallisches Eisen führen zu sehr verschiedenen Werten. Die Einflüsse der 1s, 2s, 3s- und evtl. der 4s-Schale sind verschieden groß und z.T. auch von unterschiedlicher Vorzeichen. Die 1s und 2s-Schalen befinden sich räumlich gesehen innerhalb der 3d-Schale. Damit werden 1s- und 2s-Orbitale in gleicher Richtung polarisiert, die 1s-Schale jedoch stärker als die 2s-Schale (Tab. 3.2)

	μ_g in K/T	$\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{H}}^{\text{H}}$
1s $\uparrow$	16018,4	-3
1s $\downarrow$	-16018,7	
2s $\uparrow$	2066,7	-140
2s $\downarrow$	-2066,8	
3s $\uparrow$	347,4	+74
3s $\downarrow$	-347,7	
		- 68

Tab. 3.2: Einflüsse der verschiedenen Schalen auf μ_g [WuT]
für Mn^{2+}

Die 3s- überlappt mit der 3d-Schale. Ihre Polarisierung verhält sich jedoch so, als läge sie außerhalb [WuS]. Ihr Beitrag zum Hyperfeindfeld ist positiv. Aus Tab. 3.1 ergibt sich, daß μ_g für die verschiedenen Ionen konstant ist. Daraus ergibt sich für $\mu_g: \mu_{\text{H}} = 5$. Bei der Corepolarisation hat man es also mit einer proportionalen Polarisierung zu tun, μ_{H} ist proportional zur Magnetisierung.

3.3.2 Magnetisches Dipolfeld

H_{dip} in Gl. 3.1 steht für das magnetische Dipolfeld, welches von den magnetischen Ionen in der Nachbarschaft eines Kationes erzeugt wird. Damit hängt H_{dip} von der Kationenverteilung auf A- und B-Plätzen ab. Zunächst unterscheidet man das Dipolfeld der benachbarten B-Kationen von dem Dipolfeld der A-Kationen. Bei einer paarweise symmetrischen Kationenanordnung gemäß Abb. 3.2 heben sich die H_{dip} -Einflüsse auf.

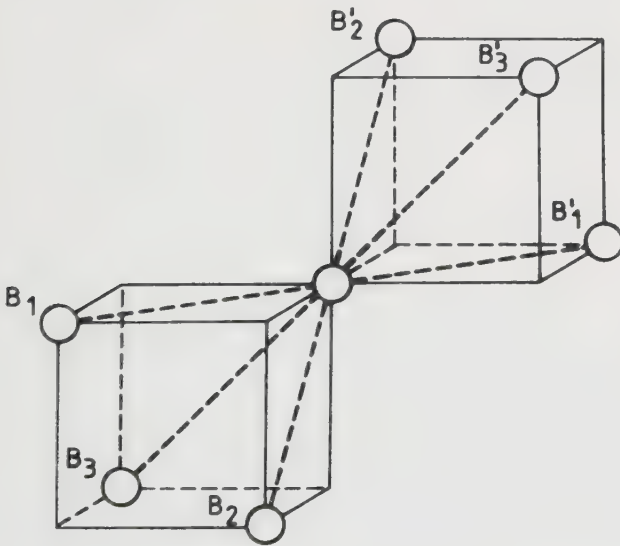


Abb. 3.2 a: Entstehung der dipolaren Felder $H_{\text{dip}}(B)$

Erst wenn gegenüberliegende Plätze mit verschiedenen magnetischen Kationen besetzt sind, kommt es zu Beiträgen des Dipolfeldes. Dabei sind $H_{\text{dip}}(A)$ und $H_{\text{dip}}(B)$ antiparallel.

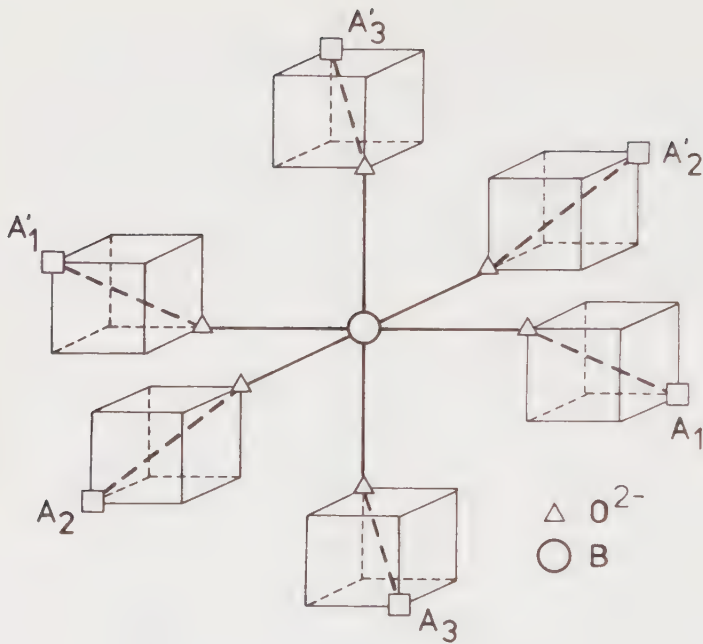


Abb. 3.2 b: Entstehung von $H_{\text{dip}}(A)$

Diese Wechselwirkung bewirkt in substituierten Ferriten oft eine Dipolverbreiterung.

H_{SW} verkörpert in Gl. 3.1 die bei tieferen Temperaturen auftretenden Hyperfeinfeldveränderungen infolge von Spinwellen. Dieser Effekt ist sehr klein.

3.3.3 Supertransferiertes Feld

Die benachbarten Anionen und Kationen verzerren die elektronischen Wellenfunktionen und damit die Spindichtever-

teilungen im zentralen Kation. Dieser Kovalenzeinfluß wird durch H'_{cov} in Gl. 3.1 beschrieben.

Nach [WouS] kann man ihn aufspalten in ein rein kovalentes Feld H_{cov} und in ein supertransferiertes Feld H_{STHF} .

$$H'_{cov} = H_{STHF} + H_{cov}$$

Während H_{cov} die Veränderungen des Hyperfeinfeldes durch den kovalenten Bindungsanteil mit den Anionen erfaßt, steht hinter H_{STHF} ein Mechanismus, der dem indirekten Superaustausch ähnelt. Nur handelt es sich hierbei um einen Transfer zwischen den d-Orbitalen des einen Kations und den s-Orbitalen des zweiten Kations über die Ligandenbrücke hinweg.

Wegen der qualitativen Ähnlichkeit des Mechanismus beschränkt man sich bei den Ferriten gleich auf den indirekten A-B-Austausch und vernachlässigt den ähnlichen Prozess zwischen B-B-Kationen [Kru, And].

Prinzipiell unterscheidet man bei einer linearen Kette von Ionen $M_1 - L - M_2$ zwei Mechanismen [WouS, FreF].

M_1, M_2 = Metallionen, L = Ligand.

- a) Die Ligandenorbitale sind durch Überlappung mit 3d (M_1) polarisiert. Andererseits überlappen die Ligandenorbitale auch mit den s- (M_2) Orbitalen und verursachen räumlich unterschiedliche Spindichten $\rho_s (+)$ und $\rho_s (-)$.
- b) Ein elektronischer Transfer zwischen 3d (M_1) und 4s (M_2) führt zu einer resultierenden polarisierten Spindichte $\rho(4s)$.

In beiden Fällen ergibt sich am Kernort von M_2 eine resultierende Spindichte parallel zum 3d Spin von M_1 und damit antiparallel zum 3d Spin von M_2 . Corepolarisation H_c und H_{STHF} haben also das gleiche Vorzeichen.

Experimentell wurde H_{STHF} bei den Ferriten von van der

Woude [WouS] bestimmt. Er verglich die auf 0°K extrapolierten Werte von H_{eff} von Nickelferrit und ZnFe_2O_4 .

Im Nickelferrit hat jedes B-Ion 6 magnetische Fe^{3+} (A)-Nachbarn, die im normalen ZnFe_2O_4 durch diamagnetische Zn^{2+} -Ionen ersetzt sind. Für 6 fehlende H_{STHF} -Wechselwirkungen ergibt sich eine Verringerung von $H_{\text{eff}}(\text{B})$ um 7,2 T. H_{STHF} beträgt also für B-Plätze im NiFe_2O_4 1,2 T/Fe (A)-Nachbar.

Bei der Bestimmung solcher Werte ist darauf zu achten, daß die Gitterkonstante sich nicht zu stark ändert, da dies eine Veränderung von H_{cov} bedeutet.

- * Bei nicht kugelsymmetrischen Ionenhüllen (z.B. Fe^{2+}) ist auch das Dipolfeld der eigenen Elektronenhülle zu berücksichtigen. Dieses Feld wirkt sich mit wachsendem Fe^{2+} - Charakter stärker aus. Sein Proportionalitätsfaktor liegt nach Freeman [FreF] in der gleichen Größenordnung wie der für den internen elektrischen Feldgradienten.

4. Experimentelles

4.1 Mössbauerspektrometer

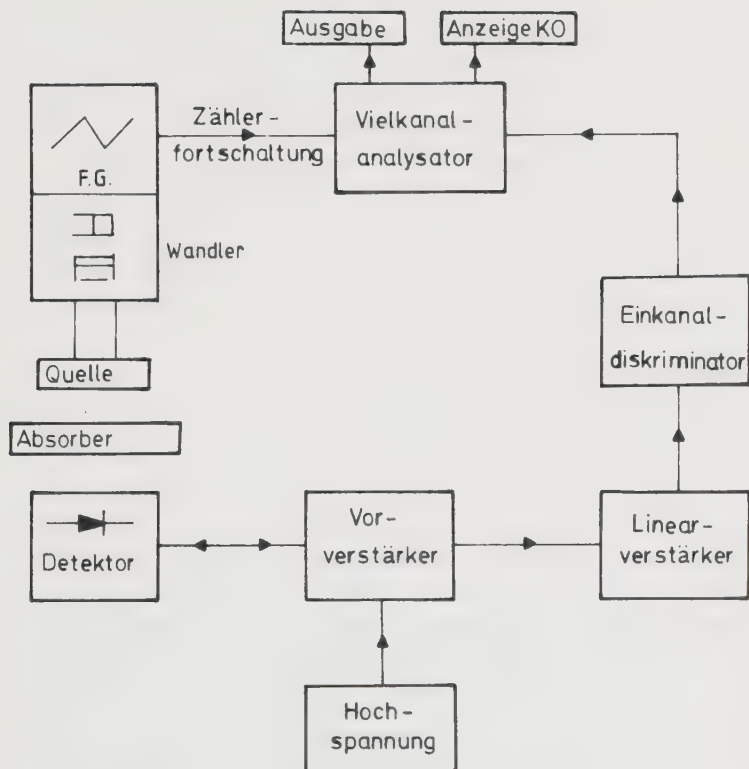


Abb. 4.1: Blockschaltbild eines Mössbauerspektrometers.

Sämtliche Experimente wurden als Absorberexperimente in Transmission durchgeführt. Neben käuflichen Standardgeräten wurden auch selbst gebaute Antriebssysteme und Pro-

portionalzähler verwendet.

4.1.1 Antriebssystem

Zur direkten Messung eines linearen Mössbauerspektrums empfiehlt sich die Verwendung eines Antriebssystems mit konstanter Beschleunigung. Bei kurzen Verbindungen zur Quellenhalterung läßt sich der relative Fehler unter 1 ‰ halten. Bei Verwendung langer Antriebsstangen, wie sie bei Messungen in Magnetfeldern notwendig werden, empfiehlt sich die Verwendung der Antriebssysteme mit harmonischem Geschwindigkeitsverlauf. Ein solcher Antrieb wurde nach Plänen von Kaindl [Kai1], nach der in Abb.4.2 gezeigten Skizze konstruiert.

Die Magnetkreise bestehen aus 2 Alnico Ringmagneten (1) mit den entsprechenden weichmagnetischen Flußteilen (2) und (3) aus schwach legiertem Stahl. Die Luftspaltweite betrug 1 mm. Besondere Sorgfalt wurde auf die Polierung der Spaltflächen verwandt.

Die Antriebsspule wurde aus Kupferlackdraht mit $d = 0,2 \text{ mm}$ in 18 Windungen bei 2 Lagen gewickelt, während für die Aufnehmerspule eine Drahtstärke von $0,05 \text{ mm } \varnothing$ verwendet wurde. Diese Spule besteht aus ca. 180 Windungen in 10 Lagen und zeigt dabei einen Widerstand von etwa $1500 \, \Omega$.

Das Schwingverhalten, d.h. die Resonanzfrequenz und die Güte wird entscheidend bestimmt durch die Konstruktion der Federn. Gute Erfahrungen wurden mit rundum eingespannten $0,4$ bis $0,5 \text{ mm}$ dünnen Epoxydharzplättchen gemacht, die mit kreisringförmigen, symmetrischen Aussparungen versehen wurden (Abb. 4.3) [ForH].

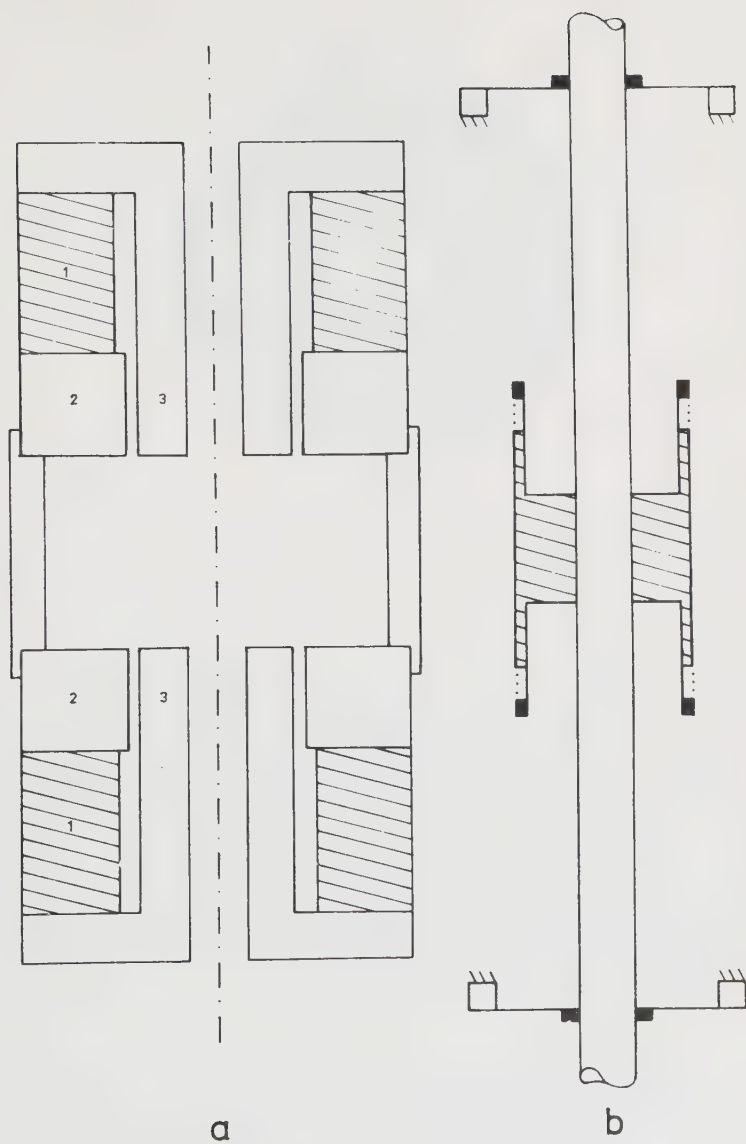


Abb. 4.2: Prinzipieller Aufbau einer harmonischen Mössbauer-antriebsmechanik



Abb. 4.3: Schwingfedern für einen harmonischen Mössbauerantrieb

4.1.2 Mössbauerquellen

Die verwendeten Quellen wurden von Amersham bezogen; es wurde ^{57}Co in diamagnetischer Matrix verwendet, wie Cu, Pd und Rh. Die besten Werte für den f-Faktor wies die Rh-Quelle mit $f = 0,78$ auf, bei einer Anfangsaktivität von 25 mCi und einer gemessenen Linienbreite von 0,21 mm/s. Auch bei einer Quellentemperatur von 4,2 K ordnet die Rh-Quelle noch nicht magnetisch. Die aktive Fläche der Quelle betrug 1,3 cm². Ältere Quellen zeigten Linienverbreiterung infolge von Mehrfachabsorption, ein Effekt der desto eher auftritt, je höher die Aktivität pro Fläche ist [Wer1].

4.1.3 Vielkanalanalysator (VKA)

Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Probleme mit ^{57}Fe erfordern Messungen bei Dopplergeschwindigkeiten von $|v| \leq 12$ mm/sec. Die optimale Kanalzahl für aufzunehmende Spektren ergibt sich bei der üblichen Dualzahleinteilung

von 512 Kanälen für ein Geschwindigkeitsperiodenintervall.

Eine Steigerung auf 1024 Kanäle würde eine steigende gleitende Mittelwertbildung bedeuten [Fra2].

Bei Antriebsfrequenzen von $f \approx 50 > s^{-1}$ ergeben sich damit Anforderungen an die minimale Fortschaltzeit des Vielkanalanalysators von $t \leq 40 \mu s$.

Langsamere Vielkanalanalysatoren führen zu Feinstrukturverlusten und können Spektren verzerren.

4.1.4 Detektoren

Als Detektoren für die Mössbauerspektroskopie eignen sich Proportionalzähler mit einer Energieauflösung, die beim jeweiligen Isotop ausreicht, die Mössbauerlinie von allen übrigen auftretenden Linien zu trennen.

Beim ^{57}Fe reicht die Trennung der 14,4 keV γ -Linie von den Fe K-Linien bei 6,4 und 7,05 keV aus.

Es wurden nach Plänen von Kaindl [Kai2] selbst füllbare Zählrohre gebaut. Besondere Sorgfalt wurde dabei auf den Anodendraht verwandt.

Ein 50 μm oder 100 μm dicker Wolframdraht wurde nachpoliert, gesäubert, straff eingespannt und vor jeder Gasfüllung ausgeglüht. Bei Verwendung einer 90 % Ar + 10 % CH_4 Gasfüllung von 2000 bar wurde bei 2400 V eine Energieauflösung von 14 % erreicht (Abb. 4.4). Scharfkantige Anodenanschlüsse mußten vermieden werden.

Das Eintrittsfenster wurde mit einem Ring aus Aluminium reinst ausgekleidet, um die Anregung von höherenergetischen Röntgenlinien schwerer Elemente zu verringern. Bei der höherenergetischen schwächeren Linie in Abb. 4.4 handelt es sich um eine Röntgenlinie des Rhodiums, die aber nicht stört, weil die Linie abgetrennt werden kann.

Die Zählrohrfenster waren entweder aus hochreiner Aluminiumfolie, oder aus einem Fe-freien Glimmermaterial (100 μm) oder aus Al bedampfter Mylarfolie.

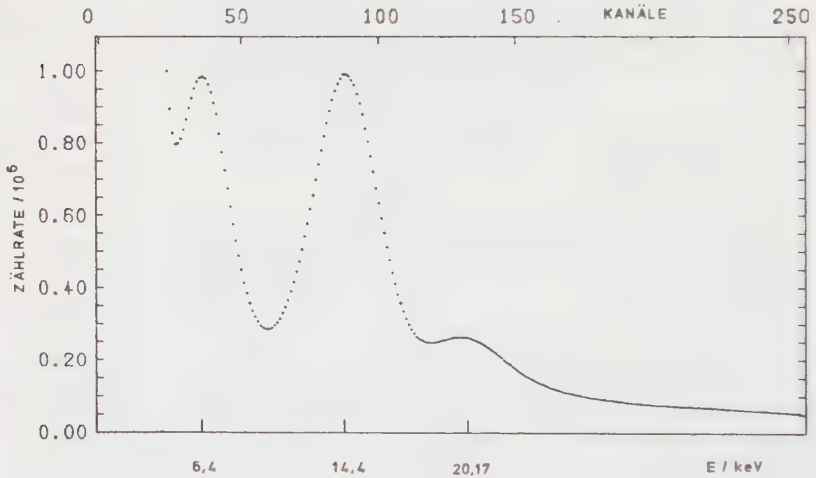


Abb. 4.4: Energiespektrum einer ^{57}Co -Quelle, aufgenommen mit einem mit 2000 bar Ar/CH_4 -Gemisch gefüllten Zählrohr.

4.1.5 Probenhalterung

Die optimale Probendicke beträgt nach [Bast] 0,26 mg $^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$. Das bedeutet für die Ferrite eine Schichtdicke von $\approx 0,1$ mm. Um möglichst homogene Flächenbelegung zu erzielen, wurde die pulverförmige Probe mit Puderzucker optisch verdünnt. Damit war eine leichte Rückgewinnung durch Auflösen in H_2O möglich.

Die Raumtemperaturprobenhalterung bestand aus einem dünnen, verschraubbaren, gasdicht zu machenden Plexiglasdöschen. Bei variablen Temperaturmessungen wurde Aluminium reinst verwendet, womit Temperaturgradienten verhindert werden konnten. Die Probenhaltermaterialien hatten gleichzeitig die angenehme Nebenwirkung, die überlagerte Röntgenstrahlung stark abzuschwächen.

4.2 Messungen bei variablen Temperaturen

4.2.1 Messungen bei $4\text{K} \leq T \leq 700\text{K}$

Als Standardkryostat stand ein Verdampferkryostat mit 180° Be-Fenstern zur Verfügung. Die Standardfenster wurden wegen der störenden Fe-Anteile im Be durch Al bedampfte $0,1\text{ mm}$ starke Mylarfolie ersetzt.

Die Temperaturmessung erfolgte über ein Dampfdruckthermometer, einen Pt 100-Widerstand, einen austauschbaren Thermistor und Kohlewiderstand, die in die Dampfdruckkammer eingeführt wurden.

Die Nacheichung der zur Messung und Regelung benutzten Widerstände erfolgte über das Dampfdruckthermometer. Sämtliche Temperaturmessungen erfolgten an der Kaltfläche des Verdampferkryostaten. Zur Kontrolle wurde ein Cu Konstantanthermoelement eingebaut, welches die relative Temperatur zwischen der Absorbermitte und der Kaltfläche (Abb. 4.5) gestattete. Dabei zeigte sich deutlich, daß bei Messungen im Vakuum die Verwendung von Al-Probenhalterungen notwendig war, da man mit Plexiglashaltern einen starken T-Gradienten in Kauf nehmen mußte.

So wurde z.B. bei einer Kaltflächentemperatur von $4,2\text{ K}$ bei Verwendung eines Plexiglashalters ein stabiler Temperaturgradient von ca. 20 K bis zur Probenmitte gemessen. Die Temperatur von 25 K stellte sich in der Probenmitte zudem

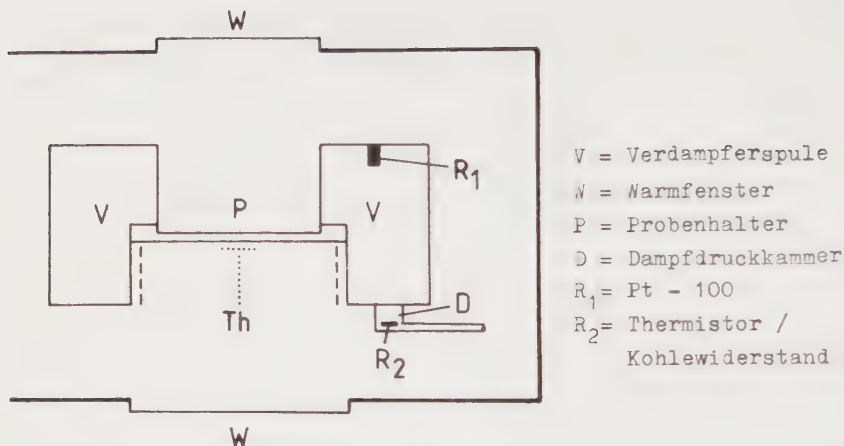


Abb. 4.5: Probenhalterung und Temperaturmessung

erst nach mehreren Stunden ein. Bei Verwendung einer Aluminiumprobenhalterung war mit einem Thermoelement kein Temperaturgradient zur Kaltspule messbar.

4.2.2 Messungen im äußeren Magnetfeld

Für Messungen bei variabler Temperatur in äußeren Magnetfeldern wurde ein spezieller Kryostat gebaut, der zwei Anforderungen erfüllen mußte. Er sollte

- einen möglichst geringen Durchmesser aufweisen, damit er in Elektromagneten bis 1,5 T einsetzbar war ($H \perp \gamma$ -Strahlung) und
- einsetzbar sein in einen supraleitenden Magneten für Hochfeldexperimente mit $H \parallel \gamma$ -Strahlung.

Abb. 4.6 zeigt die prinzipielle Anordnung des Verdampferkryostaten im Badkryostaten des supraleitenden Magneten.

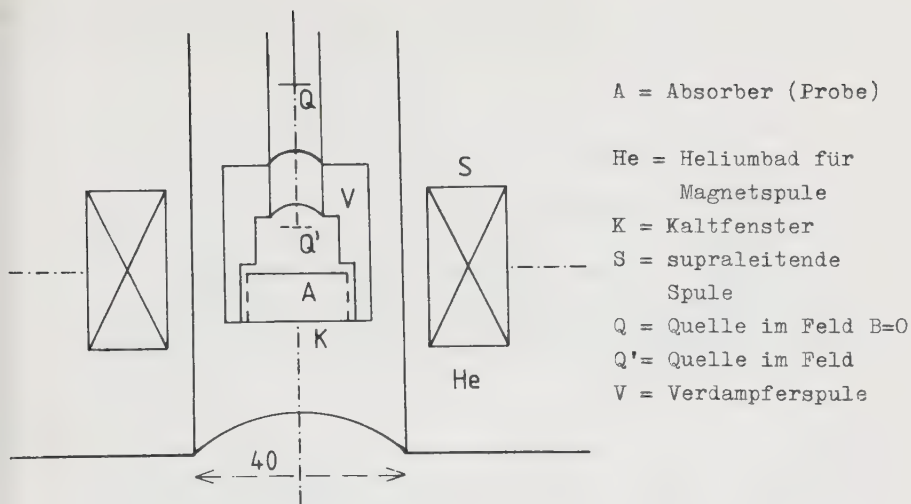


Abb. 4.6: Verdampferkryostat für Mössbauerspektroskopie
im äußeren Magnetfeld

4.3 Auswertung der Spektren

Das Teilspektrum eines magnetisch geordneten Gitterplatzes enthält für den Fall der hier untersuchten Ferrite im allgemeinen 6 Informationen:

- a) Hyperfeinfeld
- b) Isomerieverschiebung
- c) Quadrupolaufspaltung
- d) Linienbreite
- e) relative Intensität
- f) Intensitätsverhältnis innerhalb des Sextetts: Winkel zwischen Hyperfeinfeld und γ -Strahlung

Die Information unter f über die Polarisation der Hyperfeinfelder bezüglich der γ -Strahlung wird nur interessant bei Einkristalluntersuchungen und Messungen in externen

Magnetfeldern. Die übrigen 5 Informationen sind aber für die Aufgabenstellung dieser Arbeit sämtlich wichtig und sollten bei einer Spektrenauswertung berücksichtigt werden.

4.3.1 Diskrete Teilspektren

Der Ursprung des verwendeten "least square fitprogram" war das Programm von Kündig [Kün], vgl. auch [AgrB]. Wegen seiner geringen Konvergenz für mehr als 18 Parameter wurde es in meiner Diplomarbeit [Fra2] modifiziert für die Anwendung bei Hexaferriten.

Es wurden alle Positionsparameter (a-c) und alle Intensitätsparameter (d-e) zusammengefaßt und abwechselnd angepasst unter Beibehaltung der zweiten Parametergruppe. Damit konnten gute Fitergebnisse für bis zu 43 Parameter (8 magnetische Untergitter, Basislinie, gemeinsame Intensitätsverhältnisse innerhalb der Sextette) erzielt werden. Für die speziellen Probleme bei den Monoferriten wurde es im Rahmen dieser Arbeit weiter modifiziert.

Das Programm arbeitet wahlweise mit dem Lorentz- oder dem Gaussprofil für die einzelnen Teilspektren. Zusätzlich kann bei gleitender Mittelwertbildung während der Messung (sehr hohe Energieauflösung pro Kanal) die theoretische Kurve mit dieser Fehlerfunktion gefaltet werden. Diese Faltung ergab meist bei geringen Geschwindigkeiten (hohe Energieauflösung) das richtige Linienprofil wider. Außerdem konnte damit ein Voigtprofil simuliert werden, indem ein Gaussprofil immer stärker gefaltet wurde. Die gute Erfassung des gemessenen Linienprofils war wichtig für die Bestimmung der relativen Intensitäten. Letztere werden nach dem Fit durch Integration über das gesamte Teilspektrum bestimmt. Bei Bedarf wird das Spektrum vor der Anpassung linearisiert. Die Fehler der einzelnen Parameter werden im Rahmen des least square Verfahrens über die Fehlermatrix gleich mitbe-

berechnet und entsprechend ausgegeben [DemMS].

4.3.2 Kontinuierliche Hyperfeinfeldverteilung

Verschiedene Autoren schlagen für komplizierte, schlecht aufgelöste Mössbauerspektren den Fit mit einer kontinuierlichen Hyperfeinfeldverteilung vor [HesR]. Dabei werden Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung entweder fest vorgegeben, gleich Null gesetzt, oder als mittlere Werte mit angepaßt.

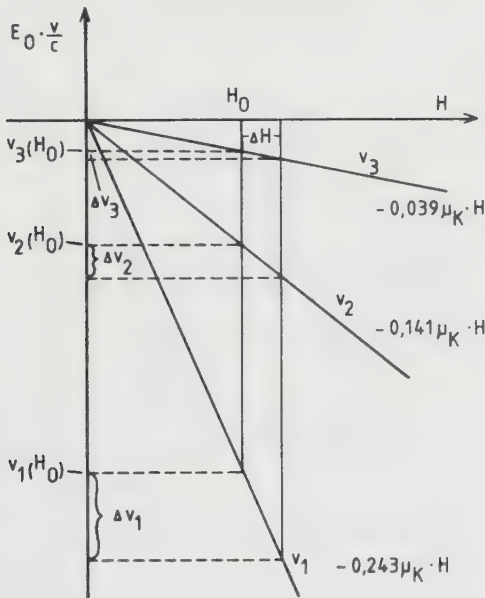


Abb. 4.7: Verbreiterung der einzelnen Linien im Mössbauerspektrum bei einer Hyperfeinfeldunschärfe

Abb. 4.7 zeigt den Einfluß einer Hyperfeinfeldverteilung $H_O \pm \Delta H$ auf das Mössbauerspektrum. Die äußeren Linien 1 und 6, bei Durchnummerierung der Linien von links (-v) nach rechts (+v), erscheinen ca. 6mal verbreitert gegenüber den inneren Linien 3 und 4. In Abb. 4.8 ist das Spektrum der amorphen Legierung $Fe_{80}B_{20}$ dargestellt. Der eingezeichnete Fit wurde mit einer gaussförmigen Hyperfeinfeldverteilung $H_O \pm \Delta H$ erreicht. Die symmetrische Hyperfeinfeldverteilung konnte durch Messungen im äußeren Feld bestätigt werden [FraHK]. Wegen der Auswahlregeln verschwinden hier die Übergänge mit $\Delta m = 0$, die Linien Nr. 2 und Nr. 5.

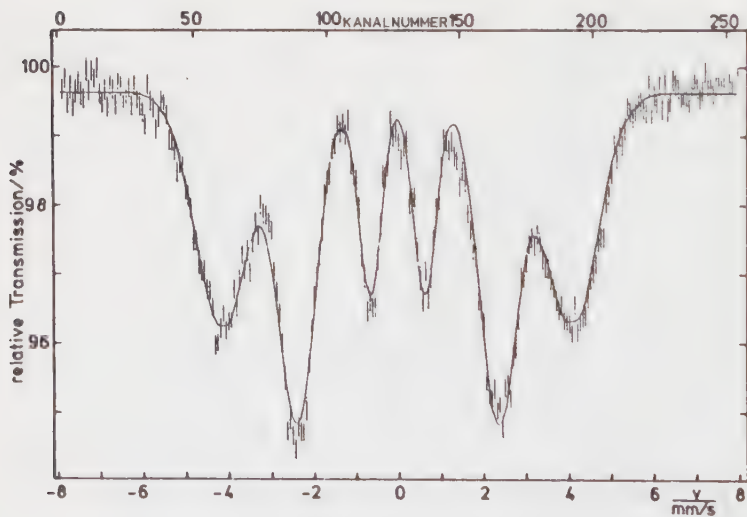


Abb. 4.8: Mössbauerspektrum der amorphen Legierung $Fe_{80}B_{20}$

Das entsprechende Spektrum ist in Abb. 4.9 dargestellt.

Die Spektren in Abb. 4.8 und 4.9 zeigen keinerlei Feinstruktur, die auf diskrete Teilspektren hindeuten.

Die Spektren der untersuchten Ferrite wurden nun aus drei

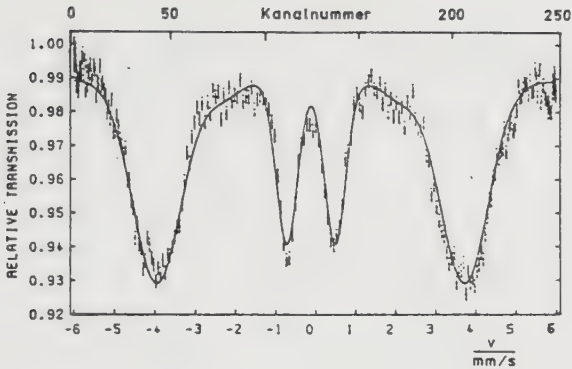


Abb. 4.9: Mössbauerspektrum der amorphen Legierung $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$
im äußeren Feld $B = 5\text{T}$

Gründen nach der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Methode als Summe diskreter Teilspektren ausgewertet.

- 1) Bei verschiedenen Temperaturen weisen die Ferritspektren eine ähnliche Feinstruktur auf.
- 2) Sie zeigen nicht die für H-Verteilungen charakteristische Verbreiterung der Linien 1 und 6 gegenüber den inneren Linien 3 und 4 auf.
- 3) Der erhaltene Parametersatz enthält mehr Informationen über Ladungs- und Spindichte.

4.4 Fehlerbetrachtung

4.4.1 Auswertefehler

Es müssen Mess- und Auswertefehler berücksichtigt werden. Letztere entstehen dadurch, daß der 'least square fit' in ein Nebenminimum läuft oder die Linienform nicht exakt erfaßt wird. Bei der Auswertung von Spektrenserien kann leicht vermieden werden, daß der Fit in verschiedene Minima läuft. Es empfiehlt sich immer, mit dem best aufgelösten Teilspektrum zu beginnen. Die Anzahl der Teilspektren ist so gering wie möglich zu halten, und nur bei Bedarf an allen 6 Linienpositionen schrittweise zu erhöhen. Die nicht exakte Linienform (Transmissionsprofile) wirkt sich vor allem auf Linienbreiten und relative Intensitäten aus.

4.4.2 Messfehler

Der gesamte Messfehler setzt sich aus

- a) Antriebsfehler,
 - b) Vibrationen,
 - c) Temperaturgradienten und
 - d) Schwankungen von T und H_{ext}
- zusammen.

a) Antriebsfehler konnten bei einfachen Raumtemperaturspektren mit kurzen Antriebsstangen unter 1 ‰ gehalten werden. Bei Messungen mit langen Antriebsstangen, bei tiefen Temperaturen in hohen Feldern des supraleitenden Magneten, betrug der Fehler maximal 4 ‰. Das bedeutet bei 256 Kanälen eine Unsicherheit von $256 \cdot 4 / 1000 = 1,02$ Kanäle auf der linearisierten Skala. Dieser Fehler liegt in der Größenordnung der gleitenden Mittelwertbildung und ist daher noch annehmbar.

b) Vibrationen

Bei Verwendung von Vakuumpumpen und Förderpumpen gelangen leicht Vibrationen auf den Probenhalter, was zu einer starken Linienverbreiterung führt. Die Apparaturen wurden jeweils so weit gedämpft, daß ein Magnetitspektrum für das A-Teilspektrum die minimale Linienbreite von $v = 0,21 \text{ mm/s}$ ergab.

c) Temperaturgradienten

Bei verschiedenen Probenhaltermaterialien wurden Temperaturgradienten mit Hilfe eines Thermoelements gegen die Kaltfläche des Kryostaten gemessen. Sämtliche Temperaturfühler befanden sich an dieser Kaltfläche. Bei Verwendung von Alureinst (99.9995 %) Folien als Probenhalterboden konnte kein Gradient mehr nachgewiesen werden. Diese Messungen wurden auch mit Chromferrit $\text{Fe}^{2+} \text{Cr}_2^{3+} \text{O}_4$ in der Nähe von 4K durchgeführt, wo das Spektrum starken Veränderungen infolge des hohen elektrischen Feldgradienten unterliegt [ImbM].

d) Temperatur- und Magnetfeldschwankungen

Messungen bei ca. 4K und 77K wurden mit Kontrolle durch Dampfdruckthermometer durchgeführt. Bei diesen Messungen waren sowohl die Messung der Absoluttemperatur, als auch die Temperaturschwankungen kleiner als 1K. Bei anderen Temperaturen betrug die T-Schwankung und die absolute T-Unsicherheit infolge des Eichfehlers der Temperaturfühler Kohlewiderstand und Thermistor ca. 2-3K. Diese Schwankungen der Temperatur waren bei den ausgeführten Messungen unerheblich, weil die Verbindungen meist Curietemperaturen um 800K aufwiesen und damit die Hyperfeinfeldschwankung infolge ΔT klein gegen die Linienbreite war. Ebenso verhält es sich mit Schwankungen des äußeren Magnetfeldes im Supraleiter. Die Inhomogenität fällt überhaupt nicht ins Gewicht. Eine Langzeitdrift des Feldes von 0,05T ist klein gegen die natürliche Linienbreite von 0,68T.

5. Reines und schwach dotiertes Magnetit

Über den gesamten Temperaturbereich betrachtet, unterliegt die elektrische Leitfähigkeit von Magnetit zweimal Veränderungen, bei denen der Leitfähigkeitsmechanismus selbst verändert wird. Zunächst geschieht bei $T_V \approx 120\text{K}$, der sogenannten Verweytemperatur, ein Sprung um etwa 2 Größenordnungen [VerH1]. Dann erreicht σ bei 400K ein Maximum, zeigt quasimetallisches $\sigma(T)$ -Verhalten und steigt dann oberhalb 800K in der Umgebung der Curietemperatur wieder an [PanE]. Entsprechend dem $\sigma(T)$ -Verlauf definiert man nun 3 Magnetitphasen gemäß [Par]:

Tieftemperaturphase für	$T < T_V$
kubische Phase für	$T_V < T < 400\text{K}$
Hochtemperaturphase für	$T > 400\text{K}$.

In dieser Arbeit werden nur die Tieftemperaturphase und die kubische Phase von Fe_3O_4 behandelt.

5.1 Die kubische Phase ($T > T_V$)

Oberhalb von 120K zeigt Fe_3O_4 die inverse Spinellstruktur mit der Kationenverteilung $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$. Die gleiche Anzahl von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen sind statistisch über die B-Plätze verteilt. Die Magnetisierungen von A- und B-Untergittern sind antiparallel. Zur Gesamtmagnetisierung tragen praktisch nur die 4 ungepaarten d-Spins der Fe^{2+} -Ionen bei. Ein kleiner Beitrag der Bahnmomente erklärt ein experimentelles magnetisches Moment von 4,12 Bohrschen Magnetonen μ_B [Kru].

Das Mössbauerspektrum von kubischem Fe_3O_4 zeigt zwei klar getrennte A- und B-Teilspektren (Abb. 5.1).

Das A-Teilspektrum zeigt einen kleinen Wert für die Isomerieverschiebung (δ), typisch für Fe^{3+} , während $\delta(\text{Fe(B)})$

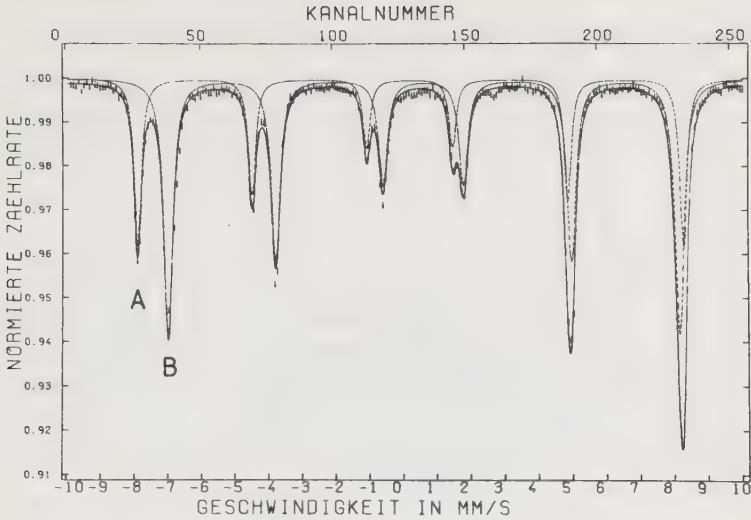


Abb. 5.1: Mössbauerspektrum von polikristallinem Fe_3O_4 bei $T = 295\text{K}$

einem Ionisationsgrad von $\text{Fe}^{2,5+}$ entspricht. Damit im Einklang stehen die Werte der gemessenen Hyperfeinfelder von 49T (H_A) und 46T (H_B).

Die gegenüber den Linien des A-Platzes verbreiterten Linien des B-Platzes sind nicht eine Folge des Elektronenaustauschprozesses $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, sondern eine Folge der Quadrupolverbreiterung nicht äquivalenter B-Plätze. Wie in Kap. 1 besprochen, unterscheidet man entsprechend ihrer Symmetrieachse 4 verschiedene B-Plätze. An allen 4 Plätzen herrscht der Feldgradient $|U_{33}|$, der aber jeweils eine andere Richtung hat. Gemäß Gl. A.19 im Anhang [Wer1] ergibt sich für $eQ U_{33} \ll \mu H$ ein additiver Term für die Quadrupolwechselwirkungsenergie gemäß:

$$E_i = W_H + W \cdot (Q) \cdot (3 \cos^2 \beta_i - 1) \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (5.1)$$

wobei β_i den Winkel zwischen Feldgradient (U_{33}) und Hyperfeinfeld bezeichnet. Van Diepen [Die] konnte durch Untersuchungen an Einkristallen zeigen, daß die Linienbreite des

B-Platzes die Folge von elektrischer Quadrupol- und magnetischer Dipolwechselwirkung ist.

Für $H \parallel [111]$ ergeben sich zwei Werte für β_i , einmal 0° und dreimal 109° . Damit erhält man eine Energieaufspaltung von $2W(Q) - 0 = 2W(Q)$. Falls $H \parallel [100]$, ergibt sich für alle 4 Fälle $(3 \cos^2 \beta_i - 1) = 0$ und damit keine Linienverbreiterung, was auch experimentell bestätigt werden konnte [Die]. Bei Polykristallen ist die Lage des Hyperfeinfeldes zwar bevorzugt in der leichten Achse orientiert, der $[111]$ -Richtung, aber daneben existieren auch Bereiche mit anderen Hyperfeinfeldrichtungen. Damit ist zwar die Größenordnung der Verbreiterung sichtbar, nicht aber z.B. die Asymmetrie der Aufspaltung im Verhältnis 3 : 1 bei $H \parallel [111]$.

5.2 Verweyübergang

Den starken Abfall der elektrischen Leitfähigkeit bei 119K erklärt Verwey [VerH1, VerH2] durch eine Anordnung von Fe^{2+} und Fe^{3+} -Ionen in der Tieftemperaturphase. Begleitet wird dieser Unordnungs-/Ordnungsübergang durch eine kristallographische orthorhombische Verzerrung. [IidM2]

Nach Verweys Hypothese ordnen sich Fe^{3+} und Fe^{2+} -Ionen in Ketten, die senkrecht zueinander in verschiedenen Ebenen verlaufen. Gemäß Abb. 5.2 sind diese Ionenketten im kubischen System entlang $[110]$ -, bzw. $[\bar{1}10]$ -Richtung und im orthorhombischen System entlang der a -, bzw. b -Achse gerichtet [VerH1, VerH2]. Verwey sagte eine Anisotropie in der elektrischen Leitfähigkeit in der Tieftemperaturphase voraus, die auch nachgewiesen werden konnte [Dom]. Die höchste Leitfähigkeit mit der geringsten Anregungsenergie, die aus dem Anstieg $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ erkennbar wird, ergibt sich für die $[100]$ -Richtung, also entlang der Ionenreihen.

Das Verweymodell ist in seiner Einfachheit sicher nicht richtig, dagegen sprechen z.B. die Ergebnisse aus NMR-

[RubS], Mössbauer- [RubF, HarK, MadI1], Neutronenbeugungs- [SamSR, FujS] und Röntgenbeugungsmessungen [IizS]. Die Grundidee aber bleibt bei allen lokalisierten Modellen der Tieftemperaturphase von Fe_3O_4 erhalten.

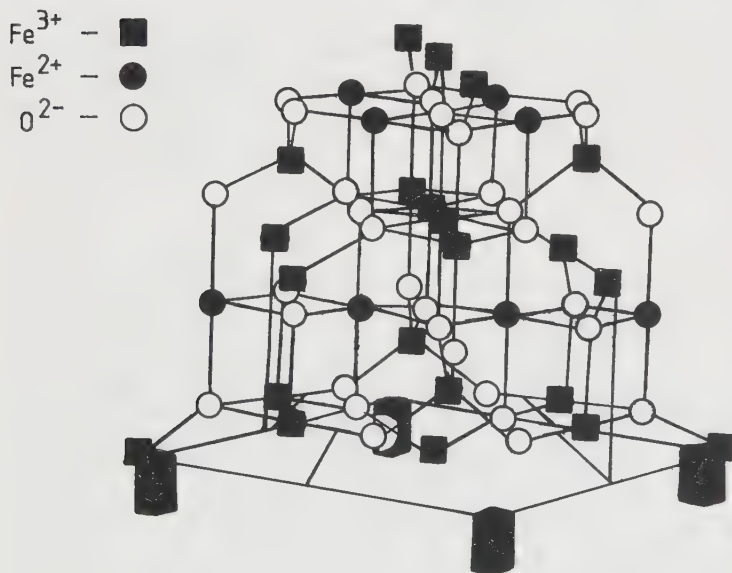


Abb. 5.2: Ionenordnung auf B-Plätzen nach dem Verweymodell in der Tieftemperaturphase von Fe_3O_4 . Fotografie eines selbstgebautes Modells, bei dem die Ionenabstände vergrößert sind gegenüber den Ionenradien.

Man erhält bei NMR- und Mössbauerspektren mehr als die 3 Teilspektren von $\text{Fe}^{3+}(\text{A})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ und $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ [BauC, KovS]. Genaue Interpretation der Röntgen- und Neutronenbeugungsaufnahmen liefern eine Überstruktur, eine Verdopplung der c-Achse und Abweichungen von der orthorhombischen Symmetrie [KünH, SamS, SawC]. Viele dieser Modellmodifizierungen betreffen nur strukturelle Verzerrungen, die direkt nichts mit

der Ladungsträgerordnung zu tun haben.

5.3 Die Tieftemperaturphase

5.3.1 Einstellung der c-Achse

Bei Abkühlung durch die Verweytemperatur wird eine kubische [100] Richtung zur orthorhombischen c-Achse. Diese ist gleichzeitig die leichte magnetische Achse, während die a-Achse die schwere und die b-Achse eine mittlere Achse darstellt [BonM]. Ähnlich wie bei der Quadrupolverbreiterung der B-Linie oberhalb von T_V , erhält man nun in der Tieftemperaturphase wiederum Linienverbreiterung durch Quadrupol- und magnetische Dipoleffekte, wenn die Lage des Hyperfeinfeldes (Magnetisierung) nicht einheitlich bezüglich des a,b,c-Koordinatensystems definiert ist.

Rubinstein [RubF] zeigte, wie er in Einkristallen die Auflösung des Spektrums deutlich verbessern konnte, wenn er mit Hilfe eines äußeren Feldes das Hyperfeinfeld H bezüglich c definierte. Dabei verbesserte sich z.B. deutlich der sonst quadrupolverbreiterte Fe^{2+} -Peak L_5 (Abb. 5.3). Für die c-Achse gibt es drei Möglichkeiten, sich parallel einer kubischen [100]-Achse einzustellen.

Legt man an einen Fe_3O_4 -Einkristall ein magnetisches Feld in eine der kubischen Richtungen [100]-Richtungen an, während die Probe abgekühlt wird, dann wird diese Richtung zur c-Achse des orthorhombischen Systems. Falls H nicht parallel einer der [100] Achsen liegt, wird diejenige Würfelkante zur c-Achse, die dem H-Feld am nächsten liegt.

Bei feststehender c-Achse gibt es immer noch 2 Möglichkeiten für die Anordnung der a- und b-Achsen, das sogenannte 'twinning' oder die Zwillingsbildung [BonM]. Auch die Zwillingsbildung kann vermieden werden unter Ausnutzung der magnetischen Anisotropie der Tieftemperaturphase von Fe_3O_4 .

Legt man ein zweites Feld in Richtung der kubischen Flächen-diagonalen an $[110]$, so orientiert sich hier die mittlere Achse b .

Bei geeigneter Orientierung genügt aber auch ein magnetisches Feld zur Vermeidung von Zwillingsbildung.

Hat man z.B. (110) -Plättchen und legt man H entlang der $[210]$ -Richtung an, dann orientiert sich $c \parallel [100]$ und $b \parallel [110]$. In den Mössbauerspektren verursacht das a - b 'twinning' keine Linienverbreiterung, weil beide Möglichkeiten nur eine Drehung der U_{33} -Achse um die c -Achse beinhalten. Dabei bleibt der Winkel β zwischen H und U_{33} erhalten.

5.3.2 Hyperfeinparameter des Tieftemperaturspektrums

Erste experimentelle Hinweise, daß das Verweymodell die Tieftemperaturphase von Fe_3O_4 nicht vollständig erklärt, ergaben sich aus Neutronen- und Elektronenbeugungsmessungen [FujS, SamS, YamSC]. Dort werden Reflexe bei halbzahligen Indizes für die c -Achse beobachtet, ein Hinweis darauf, daß letztere für die Einheitszelle verdoppelt werden muß.

Röntgenstrukturuntersuchungen an Fe_3O_4 -Einkristallen von Yoshida und Iida [YosI], ergaben die folgenden Strukturdaten: monoklines Gitter mit $a = 1,1888$ nm, $b = 1,1847$ nm, $c = 1,6773$ nm und $\beta = 89,76^\circ$.

NMR-Messungen zeigen eine komplizierte Tieftemperaturstruktur von 24 Linien, von denen man mit Hilfe eines äußeren Feldes die A- und B-Komponenten leicht trennen kann. Es ergeben sich je 8 verschiedene Hyperfeinfelder für $Fe^{3+}(A)$, $Fe^{3+}(B)$ und $Fe^{2+}(B)$ [IidM2, RubS]. Die Trennung in $Fe^{3+}(B)$ und $Fe^{2+}(B)$ geschieht in der Regel aufgrund der Größe der Felder und deren Vergleich mit üblichen Werten für $Fe^{3+}(B)$ Hyperfeinfelder in anderen Spinellen. In den Mössbauerspektren der Tieftemperaturphase sind die verschiedenen Linien

nicht deutlich getrennt (Abb. 5.3).

Der Fit des Mössbauerspektrums wurde zuerst von Hargrove [HarK] vorgenommen und später von Mada [MadI1,2] und Rubinstein [RubS] verbessert. Das Spektrum der Tieftemperaturphase wird als Überlagerung von 5 Teilspektren angesehen, die $\text{Fe}^{3+}(\text{A})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{B})\text{-I}$, $\text{Fe}^{3+}(\text{B})\text{-II}$, $\text{Fe}^{2+}(\text{B})\text{-I}$ und $\text{Fe}^{2+}(\text{B})\text{-II}$ zugeordnet werden. Die von Mada und Rubinstein angegebenen Werte für Hyperfeinfeld (H), Isomerieverschiebung (δ) und Quadrupolaufspaltung (Δ) werden in Tab. 5.1 wiedergegeben.

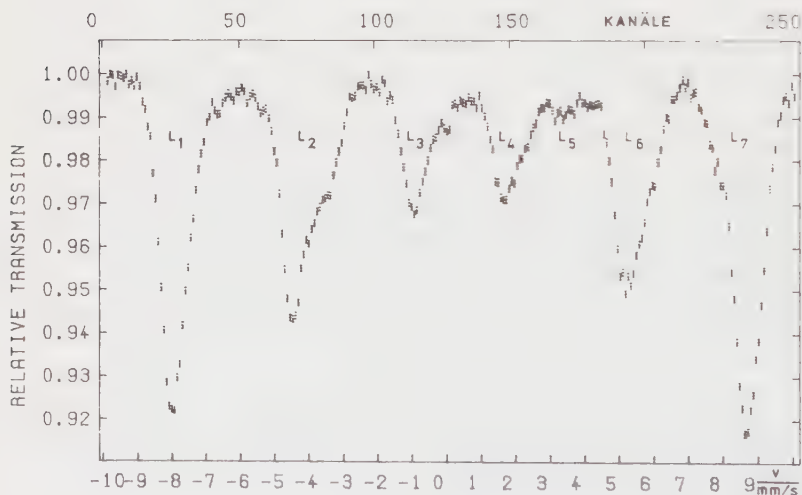


Abb. 5.3: Mössbauerspektrum eines pulverisierten Fe_3O_4 -Einkristalls bei $T = 75\text{K}$

Platz	Ion	$\frac{\mu_O \cdot H}{T}$	$\frac{\delta}{\text{mm/s}}$	$\frac{\Delta}{\text{mm/s}}$	$\frac{\mu_O \cdot H}{T}$	$\frac{\delta}{\text{mm/s}}$	$\frac{\Delta}{\text{mm/s}}$
A	Fe ³⁺	51,1	0,47	-	50,4	0,38	-
B	Fe ³⁺ -I	53,9	0,64	-	53,5	0,78	0,5
B	Fe ³⁺ -II	51,6	0,85	-0,23	51,1	0,58	-
B	Fe ²⁺ -I	49,5	1,12	-0,74	48,5	0,87	-1,5
B	Fe ²⁺ -II	36,7	1,09	1,90	35,5	1,10	2,2
B	Fe ²⁺ -II	35,0	1,42	2,20			

T = 4 K Rubinstein [RubF] Mada [MadII]

Tab. 5.1: Mössbauerparameter: Hyperfeinfeld H, Isomeriever-
schiebung δ und Quadrupolaufspaltung Δ

Aus anderen Spinellen, bei denen Fe nur in einer Wertigkeitsstufe vorliegt, erwartet man für T = 4,2K $H(\text{Fe}^{2+}) \approx 35,5\text{T}$ und für $H(\text{Fe}^{3+}) \approx 54,0\text{T}$, so daß die $H(\text{Fe}^{2+} - \text{II})$ und $H(\text{Fe}^{3+} - \text{I})$ -Werte gut in das lokalisierte Bild passen. Die hohen Werte für δ und Δ für Fe²⁺ (B) passen auch gut in dieses Bild. Ungewöhnlich sind dagegen die hohen Werte für $H(\text{Fe}^{2+} - \text{I})$, $\delta(\text{Fe}^{3+} - \text{I})$ und $\delta(\text{Fe}^{3+} - \text{II})$.

Die Streuung der Werte von Tab. 5.1 geben die Schwierigkeit der Fits insbesondere für den nicht aufgelösten Teil des Spektrums wieder.

Das Teilspektrum von Fe²⁺-II wurde von Rubinstein als Dublett interpretiert [RubS].

NMR- und Mössbauerergebnisse bilden neben den Strukturdaten die Grundlage für das Ionenordnungsmodell von Iida et al. [IidM1, IidM2]. Einerseits erhält man mit der Mössbauerspektroskopie eine schlechtere Auflösung der Hyperfeinfeldverteilung. Andererseits aber enthalten die Mössbauerspektren in Form der Isomeriever-schiebung, Quadrupolaufspaltung und relativen Intensitäten zusätzliche Informa-

tionen, die für die Lösung des Hauptproblems beim Verwey-Übergang, der Ladungsverteilung in der Tieftemperaturphase, wichtig sind.

5.3.3 Parameter des lokalisierten Fe^{2+} -Teilspektrums

Abb. 5.3 zeigt das Mössbauerspektrum eines pulverisierten Magnetiteinkristalls bei $T = 75 \text{ K}$.

Der charakteristische Peak L_5 erscheint verbreitert, weil beim Abkühlen durch T_V das c-'twinning' nicht verhindert wurde. Die Resonanz bei L_5 bedeutet einen Übergang von $| \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \rangle$ auf $| \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \rangle$. Dabei bedeutet die Linienverbreiterung wegen $j_g < 1$ eine Quadrupolverbreiterung des angeregten Niveaus mit $m_a = + \frac{1}{2}$.

Die Linie L_5 des Fe^{2+} -II-Sextetts erscheint als 5. Linie klar getrennt im Magnetitspektrum.

Die 1. und 2. Linie, aus deren Abstand man leicht auf die Quadrupolaufspaltung schließen kann, sind im Peak L_2 enthalten. Bei Annahme eines Fe^{2+} -II-Hyperfeinfeldes von $35,5 \text{ T}$ aus NMR-Messungen kann man aus der Linienbreite des L_5 -Peaks auf den Wert der Quadrupolaufspaltung $eQ U_{33}$ des Fe^{2+} -II-Platzes schließen.

Im einfachsten Ansatz sei $\frac{eQ U_{33}}{4} \ll \frac{\mu_a \cdot H}{j_a}$.

Dann gilt nach Gl. 5.1 für die Quadrupolaufspaltung

$\Delta = \frac{eQ U_{33}}{4} (3 \cos^2 \beta - 1)$, was bei einer Variation von β zwischen 0° und 90° $\Delta = \frac{3}{4} eQ U_{33}$ bedeutet. Aus den gemessenen Spektren ergibt sich für $T = 77 \text{ K}$, $\Delta = 0,53 \text{ mm/s}$ und für $T = 4,2 \text{ K}$, $\Delta = 0,79 \text{ mm/s}$. Aus diesen Werten ergäben sich für $eQ U_{33} (77\text{K}) = 0,71 \text{ mm/s}$ und $eQ U_{33} (4,2\text{K}) = 1,06 \text{ mm/s}$. Das hieße für die relativen Werte

$\frac{eQ U_{33}}{4} / \frac{\mu_a \cdot H}{j_a} : 4,7 \text{ \%, bzw. } 6.9 \text{ \%}$. Die Voraussetzung

$\frac{eQ U_{33}}{4} \ll \frac{\mu_a \cdot H}{j_a}$ war also nicht erfüllt. Eine verbesserte

Abschätzung erhält man aus den exakten Gleichungen für den Fall der kombinierten Quadrupolwechselwirkung und der Hyperfeinwechselwirkung (s. Abb. A.3 oder [ParK, MatS]).

Nach Gl. A.17 gilt für $\beta = 90^\circ$ für den rotationssymmetrischen Fall ($\eta = 0$):

$$\begin{aligned} E_O \left(\frac{1}{2} \right) &= - \frac{P}{2} - R (1 - y) \\ E_{90} \left(\frac{1}{2} \right) &= - \frac{P}{2} + R (1 + y + y^2)^{\frac{1}{2}} \approx - \frac{P}{2} + R \left(1 + \frac{y}{2} + \frac{y^2}{2} \right) \\ E_{90} \left(\frac{1}{2} \right) - E_O \left(\frac{1}{2} \right) &= \Delta = \frac{R}{2} (3y + y^2) = \frac{3}{2} P + \frac{P^2}{2R} \\ \Rightarrow R &= \frac{P^2}{2\Delta - 3P} = \frac{P}{\frac{2\Delta}{P} - 3} \end{aligned}$$

Damit ergeben sich für beide Temperaturen die folgenden Werte von Tab. 5.2.

T	$\frac{\Delta}{\text{mm/s}}$	$\frac{eQ U_{33}}{4}$ mm/s
77 K	0,53	1,40
4,2 K	0,79	1,47

Tab. 5.2: Quadrupolaufspaltungen von Fe^{2+} -II im Magnetit, für den Fall Asymmetrieparameter = 0

Aus dem Verlauf der Funktionen $E_{90} \left(\frac{1}{2} \right)$ und $E_O \left(\frac{1}{2} \right)$ ergibt sich nach Abb. A.3, daß der linke Rand im Peak L_5 der Lösung für $\beta = 90^\circ$ entspricht. Bei Substitution beobachtet man eine Verschiebung dieses Peaks zu höheren Geschwindigkeiten, was einerseits einer Abnahme des Wertes für die Quadrupolververschiebung und andererseits eine Verschiebung zu geringeren β -Werten bedeutet. Die Rechnung zeigt, daß die Annahme $P \gg R$, sowie $H \parallel U_{33}$ zu falschen Werten für die Quadrupolwechselwirkung des Fe^{2+} -II-Platzes führt.

5.3.4 Quantitativer Fit durch Messung mit zirkular polarisierter γ -Strahlung

Abb. 5.4 zeigt ein Mössbauerspektrum von Magnetit bei 77 K, aufgenommen mit zirkular polarisierter γ -Strahlung. Quelle und Absorber befanden sich in einem kollinearen Feld ($H \parallel \gamma$) von 6,0 T.

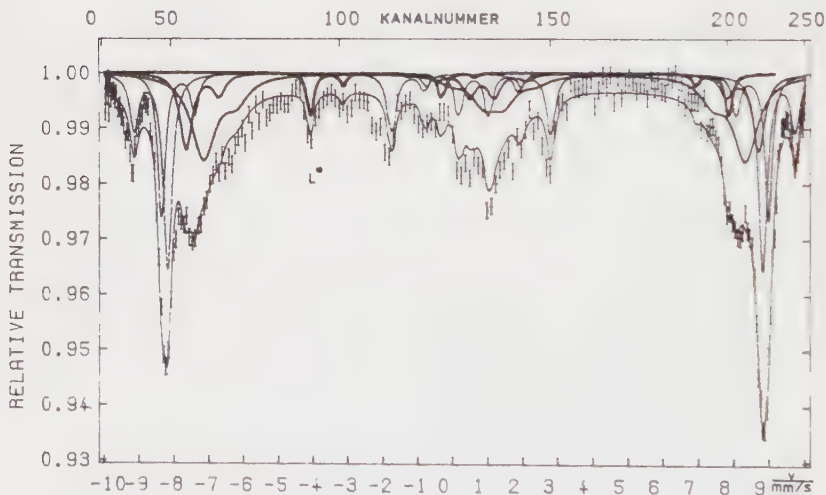


Abb. 5.4: Mössbauerspektrum eines pulverisierten Magnetiteinkristalls, $T = 77$ K, Quelle und Absorber im Feld von $H = 6,0$ T

Der Absorber war ein pulverisierter Einkristall, gemischt mit Puderzucker. Die Teilchen waren in der Probenhalterung locker eingespannt, so daß sie sich unterhalb von T_V entsprechend ihrer leichten c-Achse im Feld orientieren konnten. Der scharfe Peak L* (Abb. 5.4) zeigt, daß kein c-Achsen 'twinning' vorliegt und alle c-Achsen tatsächlich

parallel zum äußeren Feld orientiert sind. Infolge der gültigen Auswahlregeln können nun Übergänge von $\Delta m = \pm 1$ Absorberübergänge von $\Delta m = \mp 1$ anregen. Dadurch bleibt zunächst das Magnetitspektrum für $H_a = 0$ erhalten, wobei H_a das äußere Feld bedeutet. Alle Linien erhalten Satelliten, und zwar erscheint der A-Anteil auf der anderen Seite als der B-Anteil. Der Abstand der Satelliten vom Hauptpeak ist also nur abhängig vom äußeren Magnetfeld (Tab. 5.3).

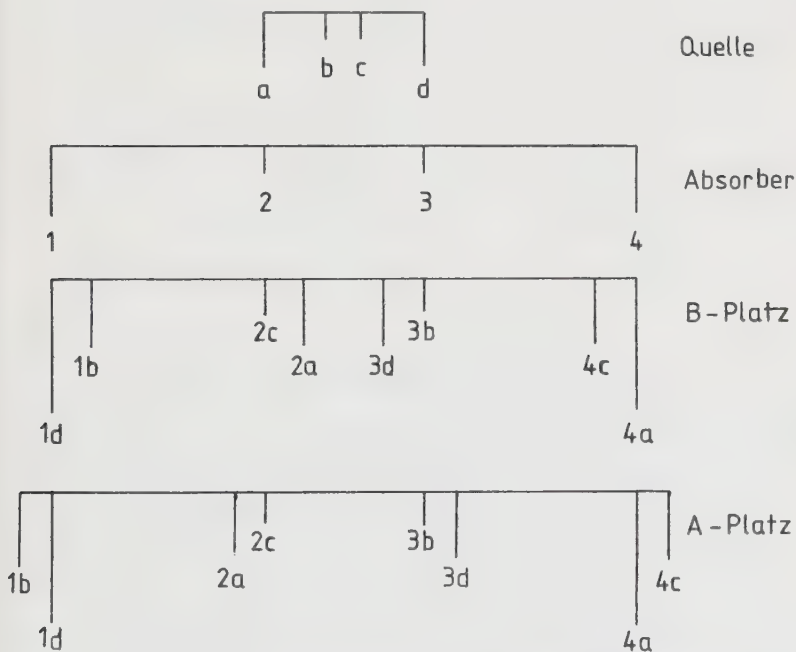


Abb. 5.5: A- und B-Teilspektren, wenn Quelle und Absorber im Magnetfeld $H \parallel \gamma$ (zirkular polarisierte γ -Strahlung)

Das B-Platz Teilspektrum gleicht dem einfachen α -Fe Spektrum von Abb. A.4. Die Magnetisierung der A-Kationen ist antiparallel zur äußeren Magnetisierung. Die Seitenpeaks erscheinen auf den jeweils anderen Seiten der Hauptpeaks. Gegenüber dem Spektrum mit $H_a = 0$ sind die Peaks 1d, 2c,

3b und 4a unverschoben.

In Tab. 5.3 sind sämtliche acht Linien eines A- und B-Platzes mit ihren Intensitäten und Hyperfeinfeldpositionen zusammengefaßt. Diese Werte sind Grundlagen des Fitprogrammes, bei dem für ein Linienoktett jeweils die vier Werte für Isomerieverschiebung δ , Quadrupolaufspaltung Δ (für U_{33}^1H), Hyperfeinfeld H_O und äußeres Feld H_a angepaßt werden.

I_R	N	Energie der erlaubten Übergänge für den B-Platz
9	1d	$0,24 (H_O - H_a) + 0,24 H_a + 0,24 H_O$
3	1b	$0,24 (H_O - H_a) - 0,04 H_a + 0,24 H_O - 0,28 H_a$
3	2a	$0,04 (H_O - H_a) - 0,24 H_a + 0,04 H_O - 0,28 H_a$
1	2c	$0,04 (H_O - H_a) + 0,04 H_a + 0,04 H_O$
1	3b	$-0,04 (H_O - H_a) - 0,04 H_a - 0,04 H_O$
3	3d	$-0,04 (H_O - H_a) + 0,24 H_a - 0,04 H_O + 0,28 H_a$
3	4c	$-0,24 (H_O - H_a) + 0,04 H_a - 0,24 H_O + 0,28 H_a$
9	4a	$-0,24 (H_O - H_a) - 0,24 H_a - 0,24 H_O$

I_R	N	Energie der erlaubten Übergänge für den A-Platz
9	1d	$0,24 (H_O + H_a) - 0,24 H_a + 0,24 H_O$
3	1b	$0,24 (H_O + H_a) + 0,04 H_a + 0,24 H_O + 0,28 H_a$
3	2a	$0,04 (H_O + H_a) + 0,24 H_a + 0,04 H_O + 0,28 H_a$
1	2c	$0,04 (H_O + H_a) - 0,04 H_a + 0,04 H_O$
1	3b	$-0,04 (H_O + H_a) + 0,04 H_a - 0,04 H_O$
3	3d	$-0,04 (H_O + H_a) - 0,24 H_a - 0,04 H_O - 0,28 H_a$
3	4c	$-0,24 (H_O + H_a) - 0,04 H_a - 0,24 H_O - 0,28 H_a$
9	4a	$-0,24 (H_O + H_a) + 0,24 H_a - 0,24 H_O$

Tab.: 5.3: Hyperfeinfeldniveaus der A- und B-Teilspektren bei zirkular polarisierter γ -Strahlung
 H_O = Hyperfeinfeld, H_a = äußeres Feld, I_R = relative Intensität, N = Linienbezeichnung in Abb. 5.5.

		$\frac{\nu_0 \cdot h}{T}$	$\frac{\delta}{\text{mm/s}}$	$\frac{eQ U_{33}}{4 \text{ mm/s}}$	rel. Intensität	$\frac{\Gamma}{\text{mm/s}}$
Fe ³⁺	A	50,2 ± 0,4	0,43	-	0,96 ± 0,07	0,28
Fe ³⁺ - I	B ₁	51,2 ± 0,4	0,46	-	0,58 ± 0,06	0,24
Fe ³⁺ -II	B ₂	48,3 ± 1,1	0,67	0,12	0,44 ± 0,05	0,40
Fe ²⁺ - I	B ₃	45,7 ± 1,5	0,85	0,25	0,90 ± 0,06	0,80
Fe ²⁺ -II	B ₄	35,3 ± 1,6	1,15	1,45	0,15 ± 0,03	0,22

Tab. 5.4: Hyperfeinparameter aus dem Mössbauerspektrum von pulverisierten Fe₃O₄ - Einkristallen bei T = 77K, H_{ext} = 6,0 T Quelle im Feld (zirkular polarisierte Strahlung), δ auf Fe bezogen, Γ = Linienbreiten.

5.4 Vergleich der Ergebnisse mit Modellen

In Tab. 5.4 sind die erhaltenen Ergebnisse für die Tieftemperaturphase von Fe₃O₄ zusammengestellt. Sie ergänzen die Literaturergebnisse durch die relativen Intensitäten und Linienbreiten der Teilspektren. Als Vorteil der Messung mit zirkular polarisierter γ-Strahlung erwies sich schnell der Intensitäts- und Positionsfit des A-Teilspektrums. Die relative Intensität wurde mit Hilfe der Satellitenpeaks leicht aus dem schlecht aufgelösten 1. Peak heraus zu 1 gefunden. Die Intensität des Fe²⁺-II-Platzes ist gering im Vergleich mit den Werten von Rubinstein [RubS]. Allerdings stimmt die Summe der Intensitäten Fe²⁺-I und Fe²⁺-II gut mit dem Sollwert 1 überein.

Bei den Fe³⁺(B)-Teilspektren stimmen die gefundenen Intensitätswerte gut mit den erwarteten Werten von je 0,5 überein. Die Linienbreiten zeigen bis auf die beiden Teilspektren

$\text{Fe}^{2+}\text{-I}$ und $\text{Fe}^{3+}\text{-II}$ scharfe Linien. Die Frage, ob hier Dipolverbreiterung, Quadrupolverbreiterung oder Ladungsaustauschprozesse zwischen $\text{Fe}^{2+}\text{-I}$ und $\text{Fe}^{3+}\text{-II}$ vorliegen, läßt sich mit den gemachten Experimenten noch nicht entscheiden. Sowohl Hyperfeinfelder als auch Isomerieverschiebung von beiden Teilspektren würden für einen schnellen Ladungstransfer zwischen $\text{Fe}^{3+}\text{-II}$ und $\text{Fe}^{2+}\text{-I}$ sprechen. Die kristallografische Zuordnung der gemessenen Teilspektren wurde von Iida [IidM1, IidM2] vorgeschlagen. Die Grundzüge des Iidamodells sind in Abb. 5.6 und Abb. 5.7 dargestellt.

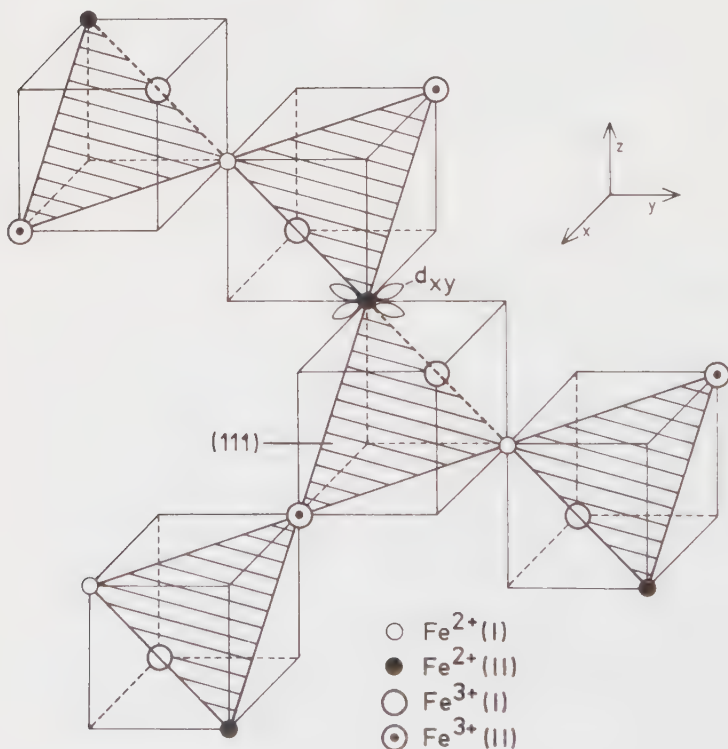


Abb. 5.6: Ionenanordnung auf B-Plätzen nach dem Iidamodell

Aus Abb. 5.6 geht hervor, wie die im Mössbauerspektrum zugeordneten Fe^{3+} -I, Fe^{3+} -II, Fe^{2+} -I und Fe^{2+} -II die kristallografisch verschiedenen $B_1 - B_4$ Gitterplätze besetzen. Für ein Fe^{2+} -II ist auch die Ebene des sechsten d-Elektrons, d_{xy} eingezeichnet. Entlang der $[011]$ -Richtung sind hier nur Fe^{3+} -Ionen und entlang der dazu senkrechten $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung nur Fe^{2+} -Ionen angeordnet, gemäß der Verweyschen Grundvorstellung.

Jedes B-Ion hat nun gemäß Abb. 1.4 vier A-Nachbarn nahe der x-y-Ebene. Das zusätzliche d_{xy} -Elektron verursacht nun nach Iida eine Verschiebung dieser benachbarten A- Fe^{3+} -Ionen in die x-y-Ebene hinein. Damit modulieren die Fe^{2+} -II-Ionen eine Verzerrung, die auch die übrigen Ionen spüren.

Betrachtet man in einer Elementarzelle der Tieftemperaturphase die verschiedenen Ebenen parallel zu (001), dann befinden sich in Ebenen mit $z = (4n + 1)/16$ nur Fe^{2+} -II und Fe^{3+} -I-Ionen, in Ebenen mit $z = 2n/16$ nur A-Ionen und in Ebenen mit $z = 4n + 3/16$ nur Fe^{3+} -II und Fe^{2+} -I-Ionen. ($n = 0, 1, 2, 3$).

Abb. 5.7 zeigt die nach Iida von Fe^{2+} -II-Ionen verursachte Verzerrung der A-Ebenen [IidM2]. Dadurch entstehen insgesamt vier verschiedene Energieniveaus für jeden B-Iontyp und damit insgesamt 8 $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ und 8 $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ Linien. Wegen der 8 A-Lagen lassen sich auch die 8 $\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ -Linien erklären, die man mit NMR beobachtet [KovS, RubS].

Die in Abb. 5.7 gezeichnete Polarisierung der A-Plätze durch die Fe^{2+} -II-Ionen würde einen solchen Ladungsaustausch in den (001)-Ebenen mit $z = \frac{3}{8}$ und $z = \frac{7}{8}$ durchaus zulassen. Bei $\text{Ni Fe}_2 \text{O}_4$ wurde im äußeren Feld, bei gut getrenntem A-Teilspektrum eine Isomerieverschiebung $\delta(\text{Fe}^{3+}(\text{A})) = 0,37 \text{ mm/s}$ gemessen [SawC]. Der hier leicht erhöhte Wert von $0,42 \text{ mm/s}$ kann als Bestätigung für die von Iida vorgeschlagene A-Platz Polarisierung herangezogen werden.

Die schmale Fe^{2+} -II-Linie zeigt, daß in der gewählten Versuchsgeometrie kein 'twinning' der c-Achse vorlag. Sämtli-

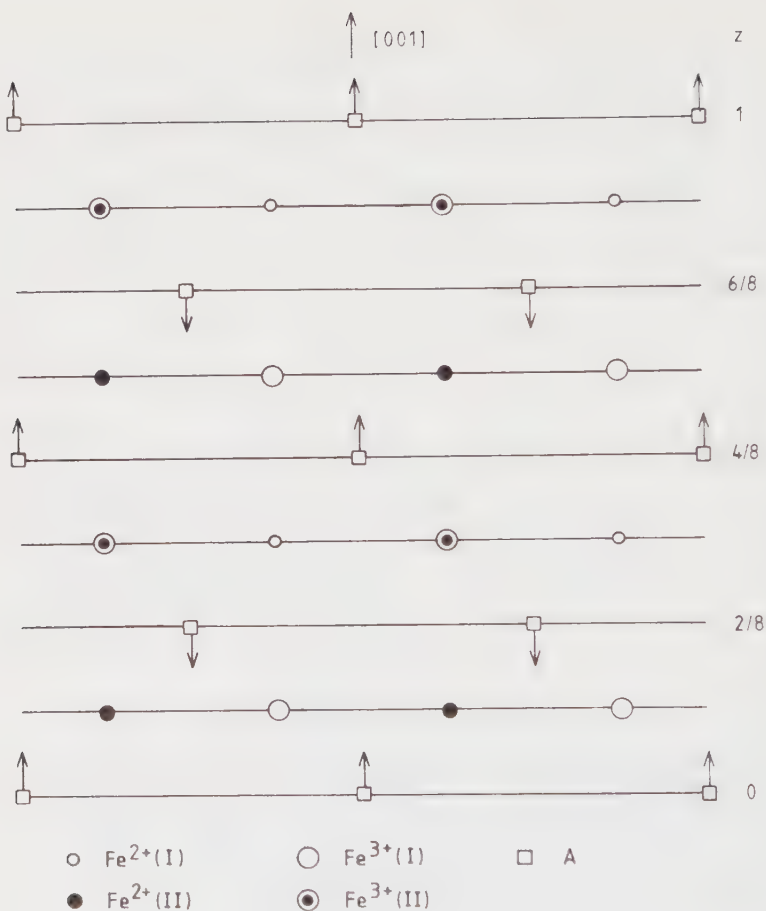


Abb. 5.7: Anordnung der (001)-Ebenen im Iidamodell und Verschiebung der A-Ionen

che einkristallinen Teilchen waren offensichtlich im hohen Feld von 6 Tesla in Richtung ihrer leichten Achse orientiert. Die genaueren Eigenschaften des Fe^{2+} -II-Platzes bezüglich $\frac{eQ}{4} U_{33}$, β und η wurden von Mada und Iida kürzlich untersucht [MadI2]. Dabei konnte das sechste d-Elektron des

Fe^{2+} -II-Typs als d_{xy} bestätigt werden.

In dieser Arbeit ging es um die Frage der Lokalisierung aller Ladungsträger. Dazu wurde der quantitative Fit des nicht aufgelösten Spektrums mit Hilfe eines Experiments mit zirkular polarisierter γ -Strahlung durchgeführt. Bezüglich des schnellen Ladungsaustausches (s. Kap. 7) konnte dabei die Lokalisierung bezüglich Fe^{2+} -II und Fe^{3+} -I bestätigt werden (bezüglich der Mössbauerfrequenz von 10^7 s^{-1}).

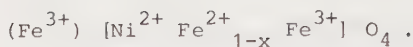
Bei Fe^{2+} -I und Fe^{3+} -II sprechen die Filtergebnisse jedoch für einen auch in der Tieftemperaturphase noch stattfindenden schnellen Ladungsaustausch, bzw. statische Ladungsver-schmierung.

5.5 Unterdrückung des Verweyüberganges durch Dotierung

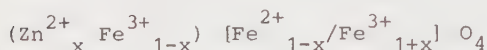
Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigten, daß der Sprung in der Leitfähigkeit sehr stark abhängig ist von der Dotierung des reinen Magnetits [KliS, NicR]. Bereits bei einer Dotierung von einigen % verschwindet der Sprung in der Leitfähigkeit vollständig. Romanov et al. berichteten über Mössbauereffektmessungen an leicht oxydiertem Fe_3O_4 [RomC2]. Sie beobachteten, daß der Fe^{2+} -Peak L_5 bei einer Probe mit 4 % Fehlstellen verschwand. Diese Arbeit berichtet über die Verhältnisse bei schwacher Dotierung mit Me^{2+} -Fehlstellen und bei schwacher Anionendotierung mit F^- . Betrachtet man die Fe^{2+} -Ionen als n-Ladungsträger, die Fe^{3+} als p-Ladungsträger, dann läuft jede Dotierung von Fe_3O_4 auf die Veränderung von $n/p = 1$ auf den B-Plätzen hinaus.

5.5.1 Substitutionen mit $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} < 1$

Solche Ladungsträgerkonzentrationen werden erreicht durch Ersetzen von Fe^{2+} durch Co^{2+} , Ni^{2+} auf B-Plätzen

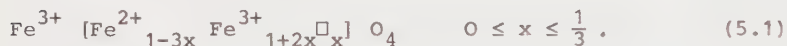


Auch die Substitution von Zn^{2+} , das Fe^{3+} auf A-Plätzen verdrängt, führt über die Kationenverteilung gemäß



zu einer Erniedrigung der Elektronenkonzentration. Dabei ist erkennbar, daß sich eine Zn^{2+} -Substitution stärker auf die Elektronenkonzentration auswirkt, als die Co^{2+} oder Ni^{2+} -Substitution.

Kationenfehlstellen ($\square$) im Magnetit können durch Oxidation bis zum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entstehen



Partielle Oxidation beeinflusst die Elektronenkonzentration stärker als die Substitution von Fe^{2+} durch zweiwertige Kationen.

Die Mössbauerspektren von Proben, welche einen Phasenübergang in die Tieftemperaturphase des Magnetits beim Abkühlen auf 75K durchgemacht haben, sind in Abb. 5.8 und Abb. 5.9 dargestellt. Sie unterscheiden sich prinzipiell nicht vom Magnetitspektrum in Abb. 5.3. Proben, die keinem Verweyübergang unterliegen, zeigen ein breites Relaxationspektrum (s. Abschnitt 7). Die empfindlichsten Veränderungen erfahren die Spektren a) durch Verschwinden der Linie L_5 (Abb. 5.8, 5.9) und b) durch Verschwinden der Satelliten an der linken Flanke von L_7 . Beide Stellen sind Linien des Fe^{2+} -II-Teilspektrums des Magnetits. Abb. 5.8 zeigt das Verschwinden der Linie L_5 bei einer Zn^{2+} -Substitution von 2 %.

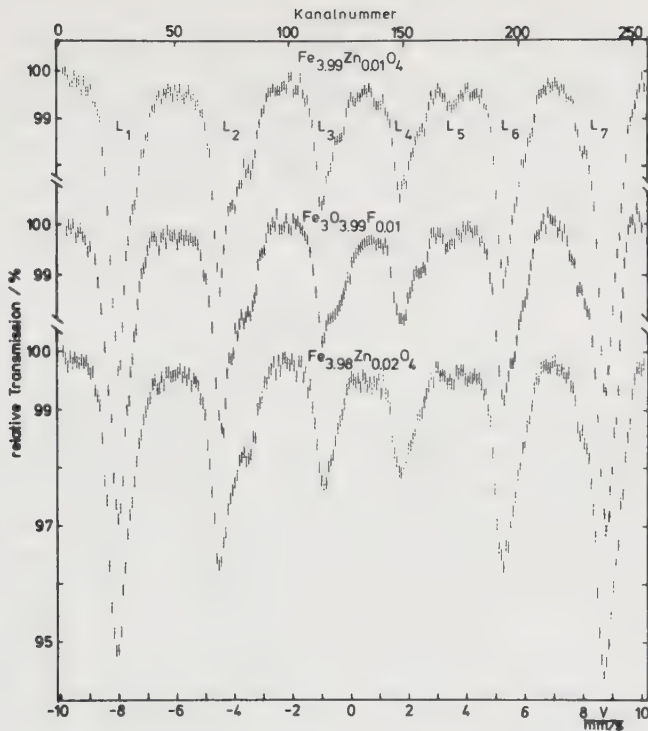
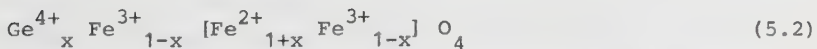


Abb. 5.8: Mössbauerspektren von dotiertem Magnetit bei $T = 75 \text{ K}$

5.5.2 Substitution mit erhöhter Fe^{2+} -Konzentration

Als Kationensubstitutionen kommen hier der Einbau von 4-wertigen Ionen wie Ge^{4+} , Ti^{4+} oder Sn^{4+} in Frage. Ihre Kationenverteilung ist z.B. für Ge^{4+} bei langsam abgekühlten Proben durch Gl. 5.2 gegeben:



Die gleiche Ladungsträgerkonzentration erreicht man aber auch durch die Anionensubstitution von O^{2-} durch F^- , die

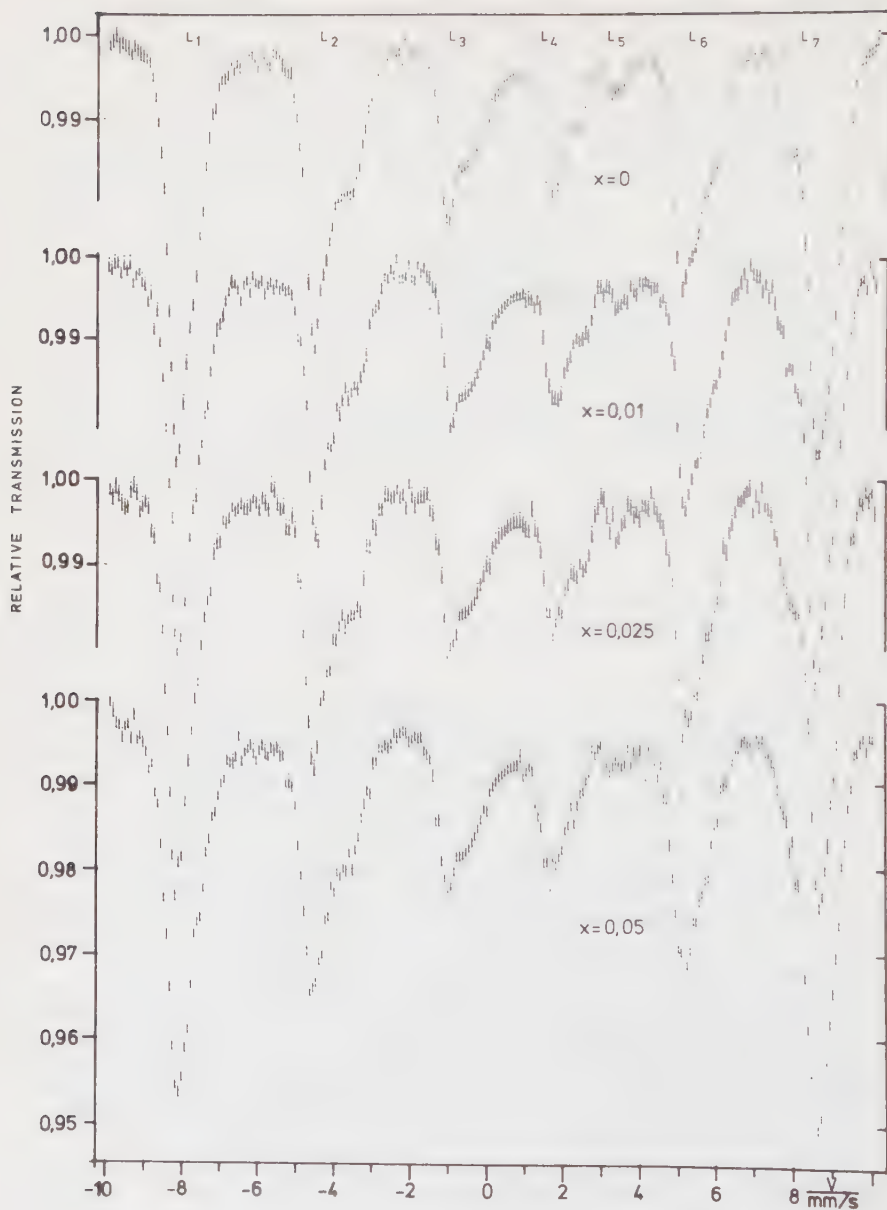
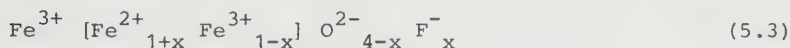


Abb. 5.9: Mössbauerspektren von $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ für $0 \leq x \leq 0,05$ bei $T = 75 \text{ K}$

in dieser Arbeit untersucht wurde. Das Kationengitter bleibt unverändert gegenüber dem Magnetit. Wichtig für die Hyperfeinfeldparameter ist, daß bei der F^- -Substitution keine Veränderungen in den Dipolfeldern $H_{Dip}(A)$ und $H_{Dip}(B)$ eintreten (Abb. 3.2). Die einzige Änderung am Kationengitter ist die Einführung zusätzlicher Elektronen gemäß Gl. 5.3:



Numeriert man die Linien in den Mössbauerspektren von links nach rechts mit L_1 bis L_7 durch, dann erkennt man auch in Abb. 5.9, daß bei $x = 0,05$ der für lokalisiertes Fe^{2+} charakteristische Peak L_5 verschwindet. Gleichzeitig erkennt man, wie die rechte Flanke von L_1 allmählich Struktur bekommt, ein Indiz dafür, daß nun Linien mit gemischtem Valenzcharakter bei $T = 75K$ und größeren Konzentrationen von x entstehen (vgl. Abschnitt 7). Diese Tendenz wurde bei höheren Werten von x sowohl bei Nickel- und Kobaltferriten als auch bei FLuor-substituiertem Magnetit gefunden. Die gleichen Ergebnisse für $x < 0,05$ wurden kürzlich von Umemura und Iida am Ti-substituierten Magnetit gefunden [UmeI].

Elektrische Messungen wurden von Whall [WhaR] an den in dieser Arbeit verwendeten $Fe_3O_{4-x}F_x$ polykristallinen gesinterten Proben durchgeführt. Der Leitfähigkeitssprung war bei $x = 0,05$ nur noch schwach erkennbar.

Etwaige 5 %ige Abweichungen von 1,0 für das Kationenverhältnis Fe^{2+}/Fe^{3+} reichen also nach oben, bzw. nach unten aus, um den Verweyübergang zu blockieren. Dabei scheint es lediglich auf die Ladungsträgerkonzentration auf den B-Plätzen anzukommen, wie die Ergebnisse am F^- -substituierten Magnetit vermuten lassen. Liegt das Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnis leicht außerhalb des Intervalls (0,95, 1,05), gibt es in den Mössbauerspektren bei $T = 75K$ keinerlei Hinweis auf lokalisierte Ladungen auf B-Plätzen. Hier erfolgen entweder Ladungsaustauschprozesse mit höherer Frequenz als der Möss-

bauerfrequenz, oder die Mischzustände sind auf eine statische Elektronenverteilung zurückzuführen. Diese Frage wird in Kapitel 7 dieser Arbeit genauer untersucht.

6. Ionenordnung auf A- und B-Plätzen

Im kubischen Magnetit besteht auf den B-Plätzen eine Kationenverteilung von $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 1 : 1$. Im Lithiumferrit besteht eine $1 : 3$ Kationenordnung von Li^+ und Fe^{3+} [Kru, SmiW]. Eine der Fragen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, war den Ordnungszustand in den Mischkristallreihen $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ für $\text{Me} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$ und $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ zu bestimmen. Handelt es sich, wie z.B. Robbins [RobW] vorschlägt, um einen Prozess, der eine $1 : 1$ Ordnung begünstigt?

Voraussetzung zur Untersuchung der Ordnungsfrage ist die Kenntnis der Kationenverteilung auf A- und B-Plätzen. Hier bedeutet die Mössbauerspektroskopie ein wichtiges Hilfsmittel. Sawatzky et al. [SawW2] haben die Debye-Waller-Faktoren der A- und B-Untergitter zu $f_B/f_A = 0,94$ bestimmt. Somit kann man bei Trennung der A- und B-Teilspektren direkt die Zahl der Fe-Ionen auf A- und B-Plätzen bestimmen.

Unabhängig von der Beschreibung der elektronischen Zustände in den Mischferriten, soll in diesem Kapitel zunächst die Ionenverteilung erarbeitet werden.

Mit der bekannten Kationenverteilung kann man dann weiter an die schwierige Interpretation der elektrischen Ladungsverteilung herangehen.

6.1 Kationenverteilung auf A- und B-Plätzen

In vielen Fällen ist die Kationenverteilung stark abhängig von der Wärmebehandlung, insbesondere von der Abkühlgeschwindigkeit der Proben nach der Sinterung. Ein einfaches System ist die Nickel-Mischkristallreihe.

6.1.1 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Die Nickelionen zeigen eine starke Präferenz für die B-Plätze (s. Kap. 2) und man erwartet für die gesamte Mischkristallreihe die vollständig inverse Spinellstruktur.

Nach Abb. 2.8 ändert sich die Gitterkonstante gemäß der Vegardschen Regel kontinuierlich vom Magnetit zum Nickelferrit. Die Mössbauerspektren von NiFe_2O_4 und $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ zeigen im äußeren Magnetfeld von 5,0 T eine A-Platz Intensität von $1,0 \pm 0,04$ und eine für Fe^{3+} charakteristische Isomerieverschiebung des A-Teilspektrums.

Das Mössbauerspektrum von Nickelferrit wurde intensiv untersucht bei verschiedenen Temperaturen [LinR, Mor, SawW1] und die vollständig inverse Struktur konnte vielfach bestätigt werden [Chaf].

6.1.2 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Bei CoFe_2O_4 fanden Sawatzky et al. [SawW3] starke Abhängigkeit der Kationenverteilung von der Abkühlgeschwindigkeit. Für sehr langsam abgekühlte Proben (5 K/Stunde) ergab sich ein Co^{2+} -Anteil von 4 % auf A-Plätzen, bei abgeschreckten Proben dagegen 21 % Co^{2+} auf A-Plätzen.

Um die Co^{2+} -Verteilung auf den B-Plätzen in der Mischkristallreihe bestimmen zu können, mußte also zunächst der Co^{2+} -Anteil auf den A-Plätzen festgestellt werden. Die Gitterkonstante ändert sich im System Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 nur gering, (vgl. Abb. 2.7) so daß diese nur wenig Informationen bezüglich der Co^{2+} -Verteilung auf A- und B-Plätzen hergibt.

Da sich nun die Neeltemperatur im System Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 wenig ändert, können Messungen der Suszeptibilität bei Raumtemperatur Aufschluß über die Kationenverteilung geben.

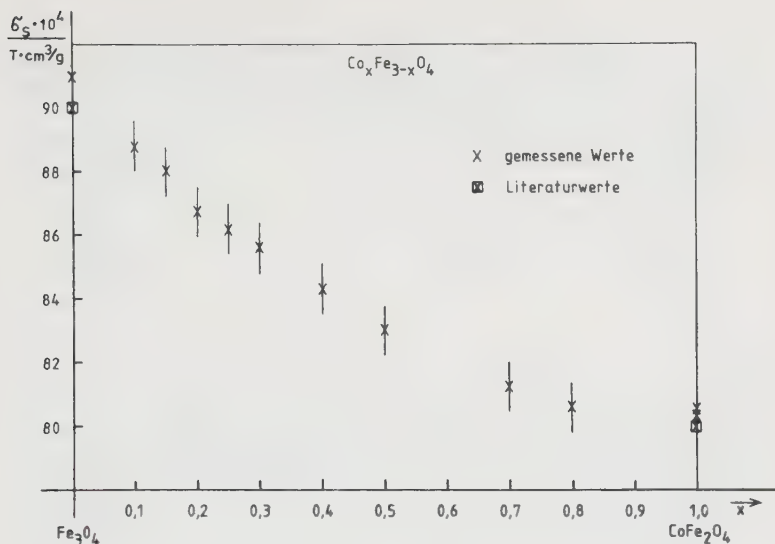


Abb. 6.1: Magnetische Sättigungsmomente bei $T = 300$ K von $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, Literaturwerte nach [LanB]

Abb. 6.1 zeigt die mit einem PAR- Vibrationsmagnetometer gemessenen Werte. Der Verlauf der magnetischen Momente deutet auf eine *exponentielle* Annäherung der Kationenverteilung auf den B-Plätzen an einen Sättigungswert hin. Dieser Sättigungswert wurde aus Mössbauerspektren zu 0,82 bestimmt. Zur Trennung der A- und B-Teilspektren wurde ein äußeres Feld von 5 T angelegt. Gemessen wurden die Proben bei $x = 0,7$ und $x = 1,0$.

Die Ergebnisse sind in Abb. 6.2 b + c dargestellt. Im Vergleich dazu zeigt Abb. 6.2 a ein Spektrum einer mit 5 K/Stunde abgekühlten Probe.

Deutlich erkennbar ist die schmale B-Linie im Fall a) und die durch Co^{2+} auf A-Plätzen verursachte B-Spektrumverbreiterung. Diese Verbreiterung entsteht dadurch, daß die Superaustauschwechselwirkung für $\text{Co(A)} - \text{Fe(B)}$ um (0,6 - 1,0) T kleiner ist als für $\text{Fe(A)} - \text{Fe(B)}$ [SawW2].

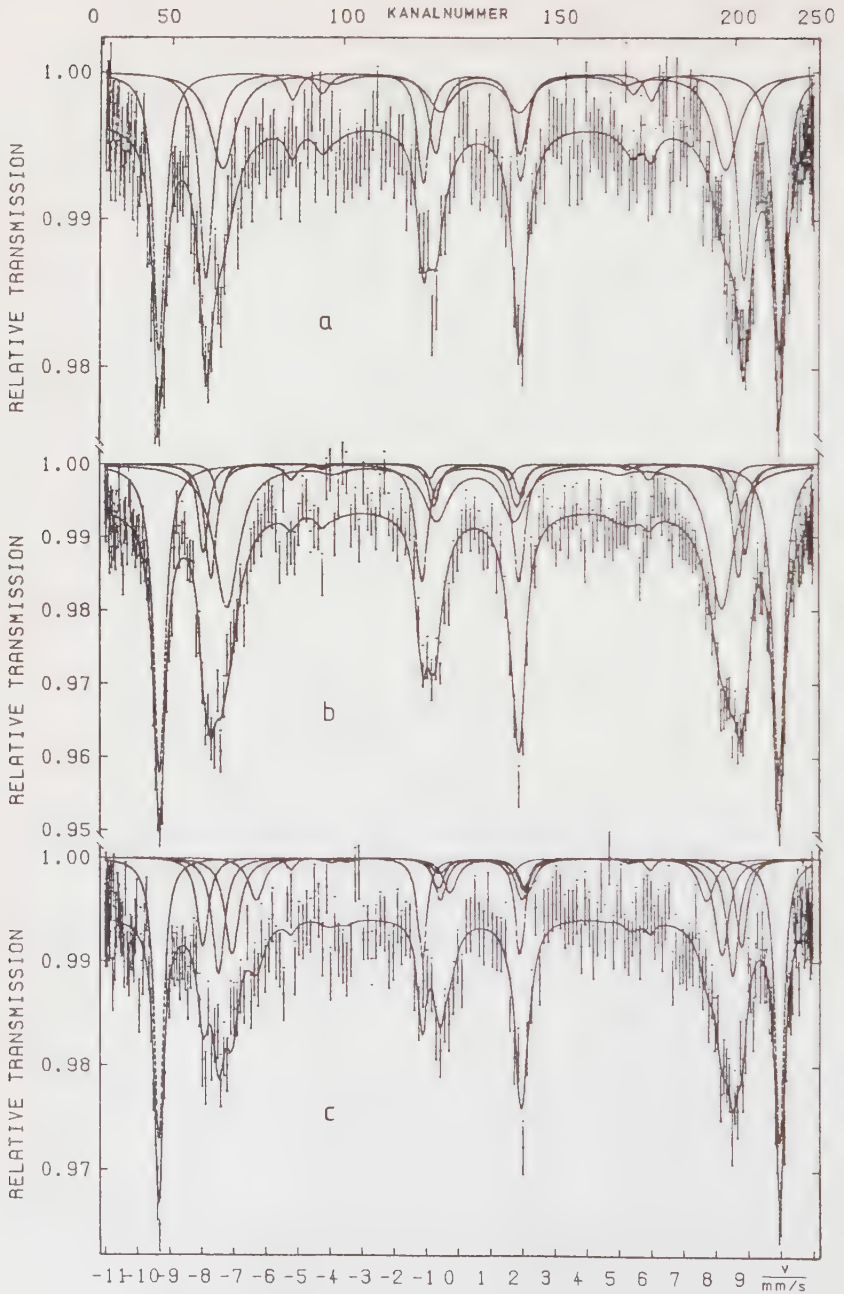


Abb. 6.2: Mössbauerspektren von $\text{CoFe}_{3-x}\text{O}_4$ bei $T = 270 \text{ K}$,
 $H_a = 5 \text{ T}$. a) $x = 1,0$ langsam abgekühlt, b) $x = 1,0$
 abgeschreckt in Ar, c) $x = 0,7$ abgeschreckt in Ar.
 Quelle außerhalb des Feldes.

	langsam abgekühlt	abgeschreckt	abgeschreckt
Probe	$\text{Co Fe}_2 \text{O}_4$	$\text{Co Fe}_2 \text{O}_4$	$\text{Co}_{0,7} \text{Fe}_{1,3} \text{O}_4$
A-Intensität	$0,94 \pm 0,04$	$0,82 \pm 0,04$	$0,96 \pm 0,04$

Tab. 6.1: Intensität des A-Teilspektrums

Die in Tab. 6.1 aufgeführten Werte für die Intensität des A-Teilspektrums sind Ergebnisse der in Abb. 6.2 gezeigten Fits. Sie sind bereits bezüglich der verschiedenen Debye-Waller-Faktoren korrigiert [SawW2]. Die Sintertemperatur betrug für $x = 0,7$ 1260°C und für $x = 1,0$ 1200°C.

Magnetische Messungen und Mössbauermessungen lassen erkennen, daß im System $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ für $0 \leq x \leq 0,7$ der Co^{2+} -Einbau wie bei $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ im wesentlichen auf B-Plätzen erfolgt und im Bereich $0,7 \leq x \leq 1$ bei schneller Abkühlung hauptsächlich auf A-Plätzen geschieht.

Diese Näherung entspricht geometrisch der Interpretation des Verlaufs der Sättigungsmomente als Überlagerung zweier Geraden, deren Schnittpunkt dann bei $x \approx 0,7$ liegt.

Die am $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}$ -System gefundenen Hyperfeinfeldverteilungen wurden 1976 auf der DPG-Tagung in Bad Nauheim vorge tragen [FraR1]. Kurze Zeit später wurden qualitative Untersuchungen von Murray et al. am gleichen System veröffentlicht [MurL].

6.1.3 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$)

Aus dem Verlauf der Gitterkonstanten in Abb. 2.9 ist bereits erkennbar, daß sich der Einbau von Cr^{3+} in 3 verschiedenen Stufen vollzieht (vgl. [Fra, RobW]). In dieser Arbeit wurden allerdings nur die Bereiche I: ($0 \leq x \leq 0,7$)

und III: ($1,3 \leq x \leq 2$) näher betrachtet.

Im mittleren Bereich gibt es gemischte Valenzen auf A- und B-Plätzen, dazu komplizierte Spektren, weil ein Winkel zwischen dem nicht vernachlässigbaren elektrischen Feldgradienten und dem Hyperfeinfeld auftritt.

Bei tiefen Temperaturen treten Abweichungen von der kubischen Symmetrie auf [Fra, TanT]. Dazu bleibt die Spinstruktur nicht kollinear.

Im Bereich I wurde von Robbins et al. [RobW] eine Cr^{3+} -Substitution von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Paaren auf B-Plätzen vermutet. Ursache dafür sollte die stabile $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1 : 1$ -Konfiguration sein. Zur Beantwortung dieser Frage wurden die Mössbauerspektren für $x = 0,2, 0,4$ und $0,6$ im externen Feld von $5,0 \text{ T}$ gemessen. Dabei ergab sich eine Feinstruktur des A-Teilspektrums. Letzteres konnte auch mit 2 Lorentzsextetten gefittet werden. Beide hatten jedoch eindeutig Fe^{3+} -Charakter, so daß der A-Satellit der veränderten A-B-Austauschwechselwirkung infolge von Cr^{3+} auf B-Plätzen zugeschrieben werden muß. Im Bereich I erfolgt die Cr^{3+} -Substitution also lediglich auf B-Plätzen unter Beibehaltung der Fe^{3+} -(A)-Konzentration [FraR3].

Ok et al. bestätigten in einer kürzlich erschienenen Arbeit [OkPE] über das System $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ im Bereich I ($0 \leq x \leq 0,5$), daß Cr^{3+} zunächst nur auf B-Plätzen eingebaut wird. Allerdings glaubten diese Autoren, daß im Intervall $0,3 \leq x \leq 0,5$ bereits eine teilweise Verdrängung von Fe^{2+} auf A-Plätze geschieht. Sie leiteten dies aus dem geringeren Fe(A)-Hyperfeinfeld im Bereich $x \geq 0,3$ ab. Unserer Meinung nach handelt es sich hierbei allerdings um den Einfluß einer niedrigeren Curietemperatur. Messungen bei $4,8 \text{ K}$ und $x = 0,4$ zeigten kein signifikantes Absinken des Fe(A)-Hyperfeinfeldes [FraR3] (s. Abb. 7.3).

Bei FeCr_2O_4 handelt es sich um einen normalen Spinell mit Fe^{2+} auf A-Plätzen [TanT, ImbN]. Bei Fe^{3+} -Einbau erhält man oberhalb der Neeltemperatur von 80 K ein Relaxationsspektrum (Abb. 6.3).

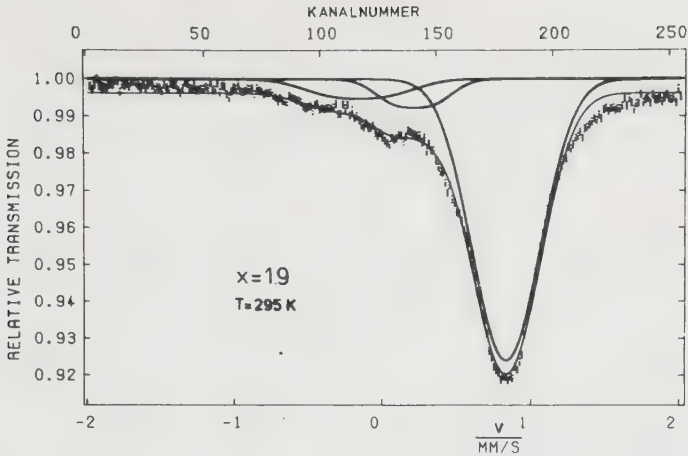


Abb. 6.3: Mössbauerspektren von Fe^{3+} dotiertem Chromferrit:
 $\text{Fe}_{1,1}\text{Cr}_{1,9}\text{O}_4$ bei $T = 300\text{ K}$

Im magnetischen Ordnungszustand kann man zwischen einem Fe^{2+} -(A)-Spektrum, das wegen $\beta = 90^\circ$ aus 8 Linien besteht und einem normalen Zeemansextett Fe^{3+} -(B) unterscheiden [HarP, ImbM] (vgl. Abb. A.3 im Anhang).

Bei $x = 1,7$ ist diese Ladungstrennung vollständig (Abb. 6.4).

Die Teilintensitäten können getrennt werden, weil die äußerste linke Linie nur zum 'normalen Sextett' mit $\mu_H \gg eQ_{33}$, bzw. mit $U_{33} \parallel H$ gehört. Eine graphische Intensitätsauswertung ergibt die Verhältnisse 0,3/1 des Sextetts zum Fe^{2+} -(A)-Oktett. Damit kann man das Sextett einem Fe^{3+} -(B)-Teilspektrum zuschreiben.

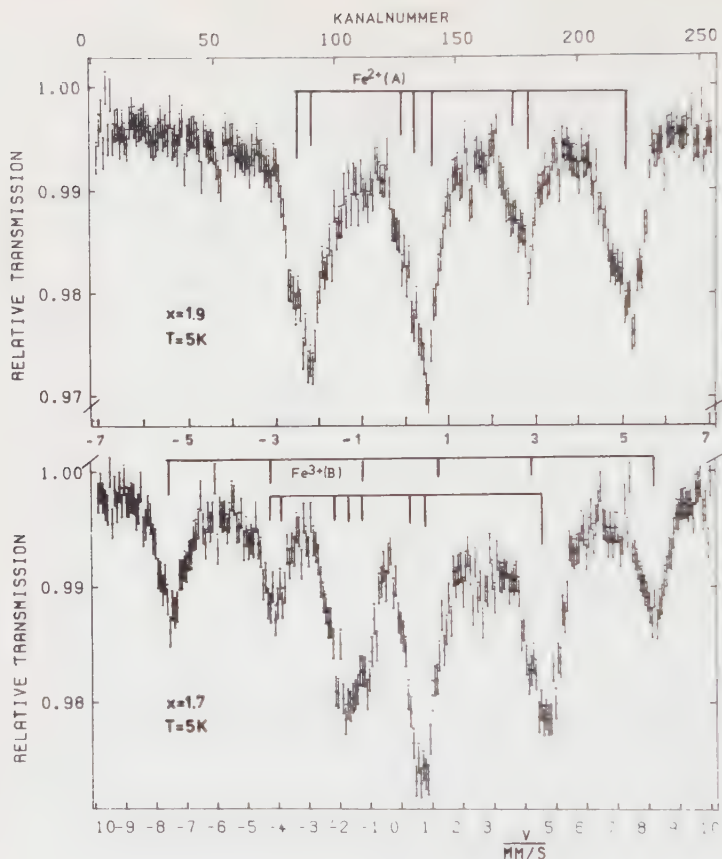


Abb. 6.4: Mössbauerspektren von Fe^{3+} dotiertem Chromferrit $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ bei $T = 5\text{ K}$

6.2 Kationenordnung auf B-Plätzen und Spindichte Verteilung

6.2.1 Hyperfeinparameter und Spindichte

Das im Mössbauerspektrum gemessene Hyperfeinfeld ist über die Corepolarisation H_c der Magnetisierung der 3d-Hülle proportional (Kap. 3). Damit ist es empfindlich gegen die An- bzw. Abwesenheit des sechsten 3d-Elektrons. Im Magnetit mißt man für die B-Linie der gemischten Valenz $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

46,0 T, im Nickelferrit für die Fe^{3+} -(B)-Ionen 51,5 T. In beiden Fällen sind die antiferromagnetischen Austauschpartner auf den A-Plätzen 6 Fe^{3+} -Ionen.

Daneben beeinflusst das sechste d-Elektron die s-Elektronendichte am Kernort, die über die Isomerieverschiebung gemessen wird.

In einigen Fällen, besonders bei Abweichung von der kubischen Symmetrie wird auch der elektrische Feldgradient am Kernort stark vom zusätzlichen d-Elektron beim Fe^{2+} -Ion beeinflusst.

Damit bietet die Mössbauerspektroskopie eine gute Methode, lokale Schwankungen der d-Elektronendichte an den Fe-Kationenplätzen zu messen. Da die d-Elektronen magnetisch polarisiert sind, kann man auch von Spindichte, bzw. Spindichteverteilung, sprechen.

6.2.2 Kationenverteilung und Spindichte

Die in dieser Arbeit untersuchten Ferrite sind sämtlich ferrimagnetisch mit kollinearen Spinstrukturen. Die Magnetisierung und die Hyperfeinfelder $H(\text{Fe(A)})$ und $H(\text{Fe(B)})$ werden bestimmt durch die Art der magnetischen Ionen und ihre Verteilung auf den einzelnen Gitterplätzen.

Jedes magnetische A-Ion hat 12 Superaustauschwechselwirkungen zu den benachbarten magnetischen B-Ionen und jedes B-Ion wird durch 6 Superaustauschwechselwirkungen zu den A-Ionen polarisiert [Kru, SmiW]. Bei Substitutionen auf den B-Plätzen erwartet man also je nach Ionenart eine Abhängigkeit des Fe(A) -Hyperfeinfeldes von seiner lokalen Umgebung. Dabei wird das Fe(B) -Hyperfeinfeld empfindlicher gegen Substitutionen auf A-Plätzen reagieren als umgekehrt, weil $H(\text{Fe(B)})$ durch nur 6 Wechselwirkungen bestimmt wird. Ein Beispiel dafür ist das abgeschreckte CoFe_2O_4 (Abb. 6.2 a,b). Während das B-Teilspektrum deutlich ver-

breitert wird, ist ein Einfluß auf das A-Teilspektrum nicht erkennbar, obwohl ca. 80 % der Co-Ionen auf B-Plätzen eingebaut wurden. Dabei sind bis zu 6 verschiedene Hyperfeinfelder möglich, da insgesamt 6 Fe durch Co ersetzt werden könnten [SawW3].

Andere Beispiele sind binäre Legierungen, wie Fe-Co. Auch hier wurde durch Co-Substitution eine lokale Hyperfeinfeldverteilung beobachtet [Weg].

Wird bei einer Verbindung eine bestimmte Ordnungseinstellung bevorzugt, wie z.B. beim Fe_3O_4 (1 : 1) oder beim $\text{Fe}^{3+}[\text{Li}_{0,5}^+ \text{Fe}_{1,5}^{3+}] \text{O}_4$ (1 : 3), so spiegelt sich das im Hyperfeinfeld so wider, daß für jede Ordnung nur ein Wert beobachtet wird.

Es besteht also eine Korrelation zwischen lokaler Spindichte, bzw. Hyperfeinfeldverteilung und der Kationenverteilung. Es soll im Folgenden der Versuch unternommen werden, aus der Hyperfeinfeldverteilung auf die Kationenverteilung zu schließen.

6.2.2.1 Experimentelle Hyperfeinfeldverteilung für



Ausgehend vom Magnetitspektrum ergibt sich mit wachsendem x eine Verbreiterung des B-Spektrums, das schließlich auch Struktur erhält. Die am besten aufgelösten Teile des Spektrums sind die jeweils ersten und zweiten Linien der Sextette. Abb. 6.5 und 6.6 zeigen stellvertretend für das System $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Me} = \text{Co}, \text{ Ni}$ die ersten Linien verschiedener Mössbauerspektren. Bei der Abb. 6.6 wurde das A-Teilspektrum rechnerisch subtrahiert. (Ein Vergleich zwischen Abb. 6.6 c und Abb. 6.2 c, bei der die Trennung der A-Linie durch ein Magnetfeld erreicht wurde, zeigt, daß die Feinstruktur der B-Linie trotz Verwendung verschiedener Antriebssysteme gleichartig ist.) Die durchgezogenen Linien

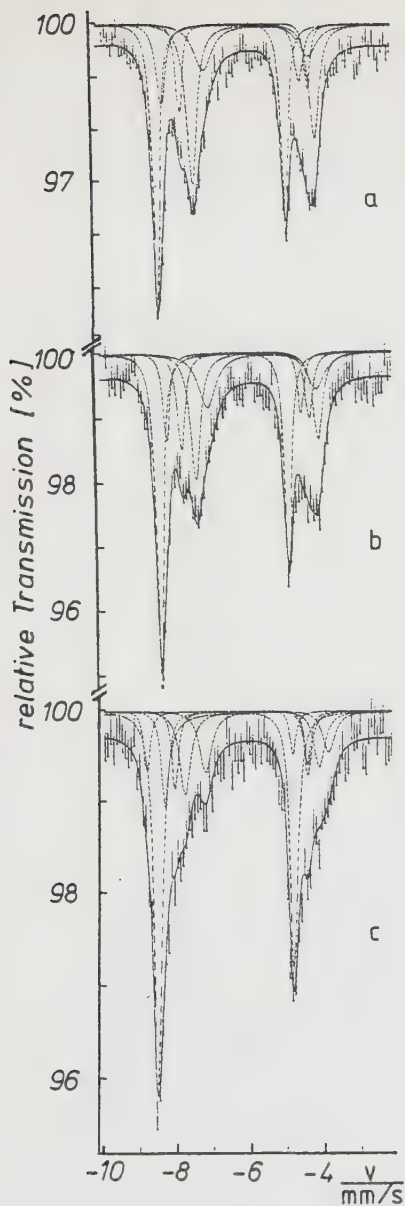


Abb. 6.5: Die ersten 2 Linien der Mössbauerspektren von $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bei $T = 300 \text{ K}$ mit Fit. a) $x=0,2$; b) $x=0,3$; c) $x=0,6$.

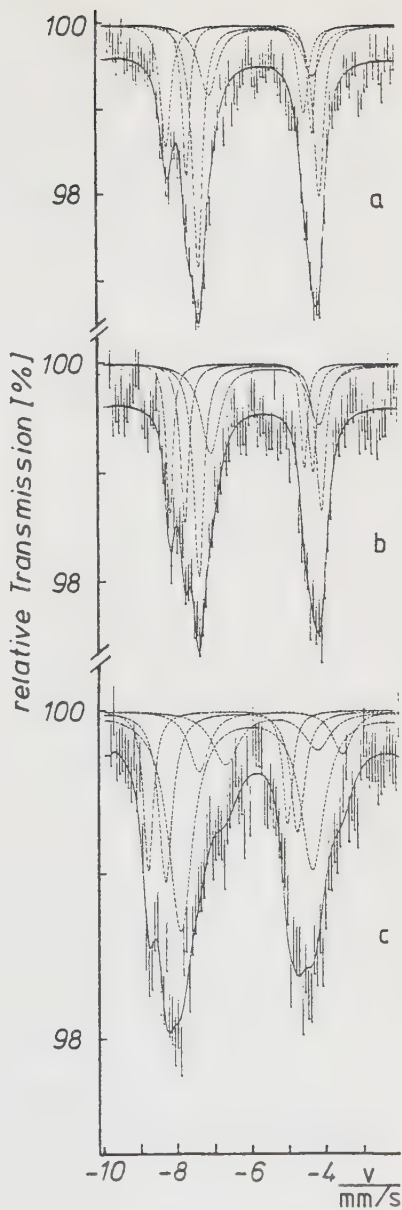


Abb. 6.6: Die ersten 2 Linien der B-Teilspektren der Mössbauerspektren von $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bei $T = 300 \text{ K}$ mit Fit. a) $x=0,2$; b) $x=0,3$; c) $x=0,7$

in Abb. 6.5 und 6.6 zeigen, wie auch in den folgenden abgebildeten Spektren, das gefittete Spektrum an, während die unterbrochenen Linien die einzelnen Teilspektren angeben. Die Anzahl der zum Fit angesetzten Teilspektren ergab sich aus geometrischen Überlegungen, aus der Feinstruktur der Spektren.

Bei Werten von $x = 0,5$ bis $x = 0,7$ erreicht die Hyperfeinfeldverteilung ihre größte Breite. Ein Teilspektrum mit dem größten Hyperfeinfeld erscheint bei $x = 0,5$ und wächst bis $x = 1,0$ zur stärksten und einzigen Linie des B-Platzes heraus. Die Spektren der gesamten Systeme $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ für $0 \leq x \leq 1$ und $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ konnten mit 4 bis 5 B-Teilspektren gefittet werden. Die dabei erhaltenen Hyperfeinfeld- und Isomerieverschiebungen sind für $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ stellvertretend in Abb. 6.7 und Abb. 6.8 dargestellt. Man erkennt, daß die Hyperfeinfeld- der B_1 -Untergitter im wesentlichen konstant bleiben. So bleibt z.B. die Magnetitlinie bei 46,0 T bis zu einer Konzentration von 0,6 unverändert. Dann wird ihre Identifizierung schwierig, weil ihre Intensität gering wird [Fra2].

Die B_5 -Linie tritt erst bei $x = 0,5$ auf und bleibt dann bis $x = 1,0$ erhalten, wo sie bei langsam abgekühltem CoFe_2O_4 die Fe^{3+} -(B)-Linie darstellt.

Aus Abb. 6.8 wird zunächst deutlich, daß die Isomerieverschiebungen bei den komplizierten Spektren einen nur ungenau bestimm- baren Parameter darstellen. Aber eine Tendenz wird deutlich sichtbar. Die maximale Isomerieverschiebung ist diejenige der B_2 -Magnetitlinie. Alle anderen Werte liegen darunter und nehmen, insbesondere bei hohen Konzentrationen von x , ab. Die niedrigsten Werte für δ weist die B_5 -Linie auf.

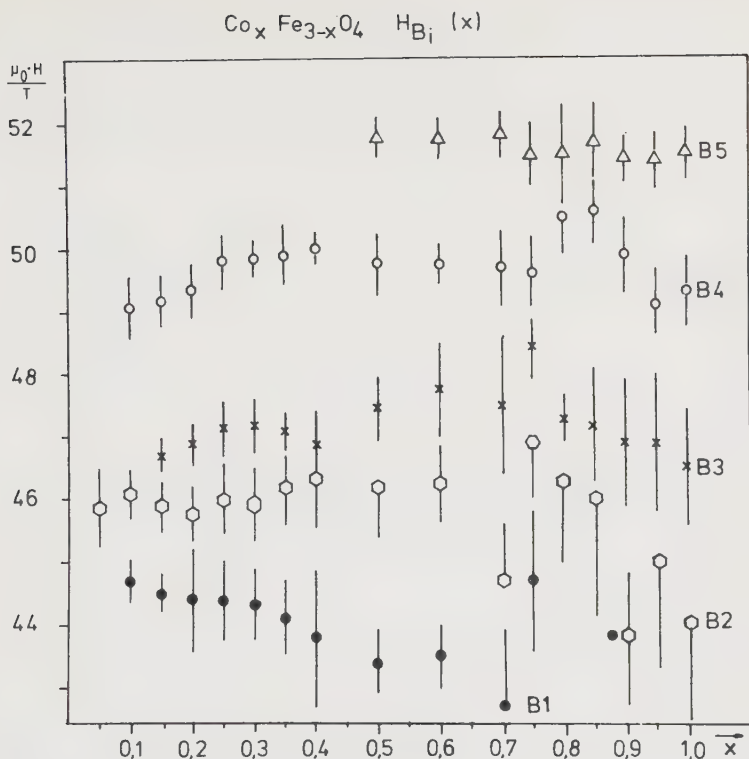


Abb. 6.7: Hyperfeinfelder der Teilspektren des B-Platzes in $\text{Co}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ bei $T = 300 \text{ K}$. Die eingezeichneten Fehlerbalken geben die Linienbreiten an.

6.2.2.2 Experimentelle Ergebnisse für $\text{Cr}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,7$)

Abb. 6.9 zeigt die für $\text{Cr}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ gemessenen Hyperfeinfelder für A_i und B_i -Untergitter. Diesmal zeigt das Magnetituntergitter (hier B_1) den höchsten Wert für B-Untergitter. Die leichte Abnahme der Werte ist eine Folge der abnehmenden Curietemperatur, vgl. [OkPE]. Bei entsprechender Normierung erhält man auch hier konstante Feldwerte. Die Feh-

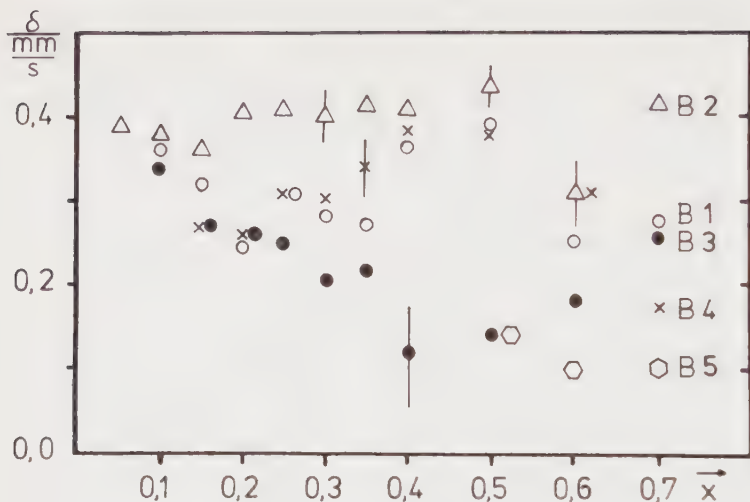


Abb. 6.8: Isomerieverschiebungen der B-Teilspektren von $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bei $T = 300 \text{ K}$

lerbalken geben jeweils die gemessene Linienbreite an. Man erkennt damit deutlich die zu $x = 0,7$ hin steigende Linienbreite des gesamten B-Platzes. Die Werte für $x = 0,6$ wurden zusätzlich durch Messungen im äußeren Magnetfeld von 5 T gewonnen und bestätigt.

6.2.2.3 Interpretation der gemessenen Spindichten

Die in Abb. 6.8 und 6.9 dargestellten Hyperfeinfeldverteilungen erstrecken sich von 38,5 T beim $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -System bis zu 51,7 T bei den $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ und $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Systemen. Beide Extremwerte stimmen gut mit den auch in anderen Spinnellen gefundenen Werten für $\mu_{\text{O}}\text{H}(\text{Fe}^{2+}(\text{B})) = 39 \text{ T}$ und $\mu_{\text{O}}\text{H}(\text{Fe}^{3+}(\text{B})) = 52 \text{ T}$ [BunN] überein.

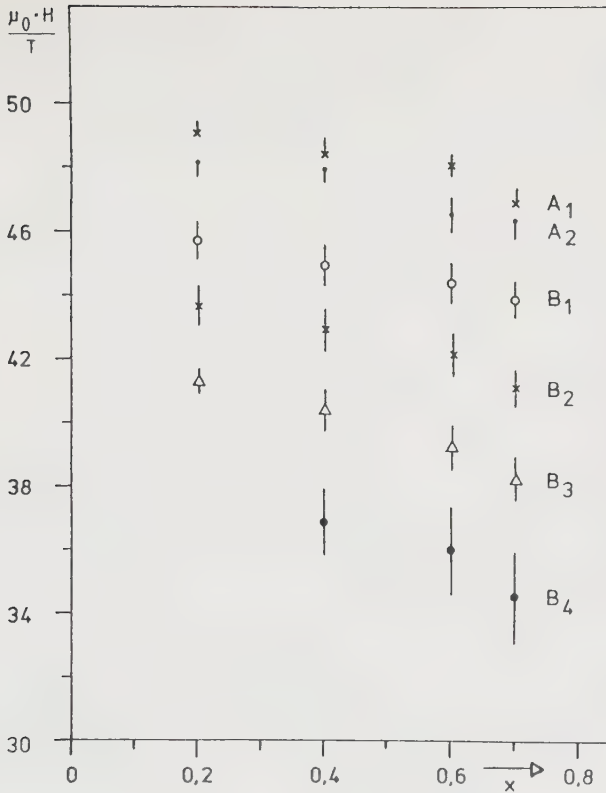


Abb. 6.9: Hyperfeinfelder aus Mössbauerspektren von $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Damit kann man den beiden Extremwerten die Spindichten 5 für $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ und 4 für $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ zuordnen. Bei linearer Interpolation kann man den experimentell gefundenen Hyperfeinfeldern die in Tab. 6.2, Spalte 2 angegebenen mittleren Spindichten $\langle n_d \rangle_{\text{exp}}$ zuordnen.

$\mu_o H_{exp/T}$	$\langle n_d \rangle_{exp}$	$\langle n_d \rangle_c$	Bezeichnung	n_{Ni} bzw. n_{Cr}
51,7	5	5	B_5	3
49,2 - 50,0	4,80 - 4,87	4,83	B_4	2 Ni
46,7 - 47,7	4,60 - 4,66	4,66	B_3	1
45,5 - 46,3	4,51 - 4,57	4,50	B_2	0
45,8 - 46,5	4,53 - 4,59	4,50	B'_1	0
43,5 - 44,5	4,35 - 4,43	4,33	B'_2	1 Cr
41,5 - 42,0	4,20 - 4,23	4,17	B'_3	2
38,0 - 38,5	3,93 - 3,96	4,00	B'_4	3

Tab. 6.2: Experimentell bestimmte Hyperfeinfelder in Co, Ni, Cr-substituiertem Magnetit und daraus abgeleitete mittlere Spindichten

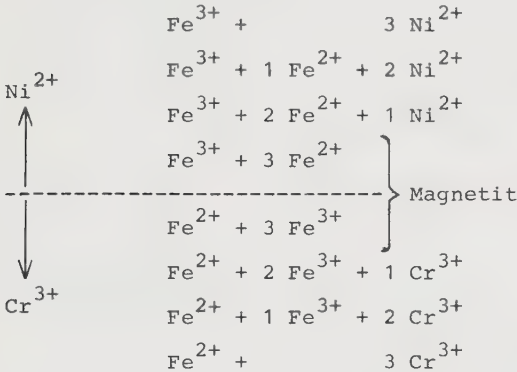
In Spalte 3 von Tab. 6.2 sind berechnete Spindichten angegeben, die mit der empirischen Beziehung

$$\langle n_d \rangle_c = \frac{1}{6} (5 \cdot n_{Fe^{3+}} + 4 \cdot n_{Fe^{2+}}) \quad (6.1)$$

berechnet wurden. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten liegt innerhalb der Linienbreiten.

In den betrachteten Systemen bleiben die A-Plätze zunächst unverändert mit Fe^{3+} -Kationen besetzt. Die Ursache für die gefundenen Hyperfeinfeldverteilungen ist somit allein in der unterschiedlichen mittleren Wertigkeit der Fe(B)-Kationen zu suchen. Ein B-Kation hat 6 nächste B-Nachbarn. Im Magnetit sind das im Mittel 3 Fe^{3+} - und 3 Fe^{2+} -Ionen. Zwischen den Fe-Ionen findet entweder ein schneller elektronischer Austausch statt, oder die Ladungsverteilung ist unter den Fe-Nachbarn gleichmäßig. Man mißt nur die mittlere Wertigkeit $Fe^{2,5+}$. Nimmt man zusätzlich die elektrische Neutralität in kleinsten Bereichen an, dann müssen inner-

halb der 6 nächsten Nachbarn 15 positive Ladungen vorhanden sein, um die Anionenladungen zu kompensieren. Damit kann man sich in den substituierten Systemen die in Tab. 6.3 angegebenen lokalen Nachbarschaften denken.



Tab. 6.3: Lokale Nachbarschaften im substituierten System $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Me = Ni, Cr

Das zentrale Fe^{3+} -Ion kann weder mit Fe^{3+} - noch mit Ni^{2+} -Nachbarn Elektronen austauschen. Wegen der Neutralitätsbedingung in der kleinsten Einheit gilt ferner $n_{\text{Fe}^{2+}} = 3 - n_{\text{Ni}^{2+}}$. Für die Ni^{2+} -substituierten Ferrite kann man mit $n_{\text{Fe}^{3+}} = 3 + n_{\text{Ni}^{2+}}$ Gl. 6.1 umschreiben:

$$\langle n_d \rangle_c = \frac{1}{6} [5 \cdot (3 + n_{\text{Ni}}) + 4 \cdot (3 - n_{\text{Ni}})] \quad (6.2)$$

Entsprechend gilt bei Cr^{3+} -Substitution für ein zentrales Fe^{2+} -Ion

$$\langle n_d \rangle_c = \frac{1}{6} [4 \cdot (3 + n_{\text{Cr}}) + 5 \cdot (3 - n_{\text{Cr}})] \quad (6.3)$$

Betrachtet man für Cr^{3+} -Substitution ein Fe^{3+} -Ion, dann hat es immer 3 Fe^{2+} -Nachbarn. Seine Elektronenaustauschmöglichkeiten werden durch die Substitution nicht berührt. Ein solches Ion sieht immer ein magnetitähnliches Feld. Zur

Intensität dieser Linie trägt das Fe^{3+} direkt mit $1-x$ bei. Entsprechendes gilt für die Ni^{2+} -Substitution für ein zentrales Fe^{2+} -Ion.

Aus der Wahrscheinlichkeit, ein Ni^{2+} , bzw. Cr^{3+} -Ion als nächsten Nachbarn anzutreffen, kann man also nach diesem Modell auf die Intensität eines bestimmten Hyperfeinfeldes schließen. Diese Wahrscheinlichkeit ist bei maximal möglicher Besetzung mit 3 nächsten Nachbarn (Neutralitätsbedingung) durch die Binomialverteilung gegeben.

$$P_3(n_{\text{Ni}}) = \frac{3!}{n_{\text{Ni}}! (3-n_{\text{Ni}})!} (1-x)^{(3-n_{\text{Ni}})} \cdot x^{n_{\text{Ni}}} \quad (6.4)$$

Abb. 6.10 zeigt den Vergleich der nach diesem statistischen Modell berechneten Intensitäten (durchgezogene Linien) mit den gemessenen Werten für $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Für $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ergaben sich ähnliche Verhältnisse, die in Abb. 6.11 beschrieben sind. Für $x = 0,7$ deutet sich hier aber eine Änderung der Verhältnisse an, was durchaus erwartet werden konnte nach dem Verlauf der Gitterkonstanten. Hier ändert sich die Verteilung der Kationen auf A- und B-Plätzen.

6.2.2.4 Besonderheiten des Systems $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Wegen der teilweisen Besetzung von A-Plätzen durch Co^{2+} im System $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ergeben sich Schwierigkeiten beim Intensitätsvergleich bei Co^{2+} -Substitution. Hier überlagern sich zwei Mechanismen, zum einen, der gerade besprochene Ladungstransfer auf B-Plätzen und zum anderen die teilweise Co^{2+} (A)-Besetzung. Beide Prozesse sind aber in ihrer Wirkung etwa gleich groß, d.h. pro Ladungsaustausch mit Fe^{2+} wird $\mu_0 H(B)$ um etwa 2,0 T erniedrigt. Bei Ersetzung einer antiferromagnetischen WW $\text{Fe}^{3+}(B) - \text{Fe}^{3+}(A)$ durch $\text{Fe}^{3+}(B) - \text{Co}^{2+}(A)$ beträgt die Hyperfeinfeldänderung nach [SawW3]

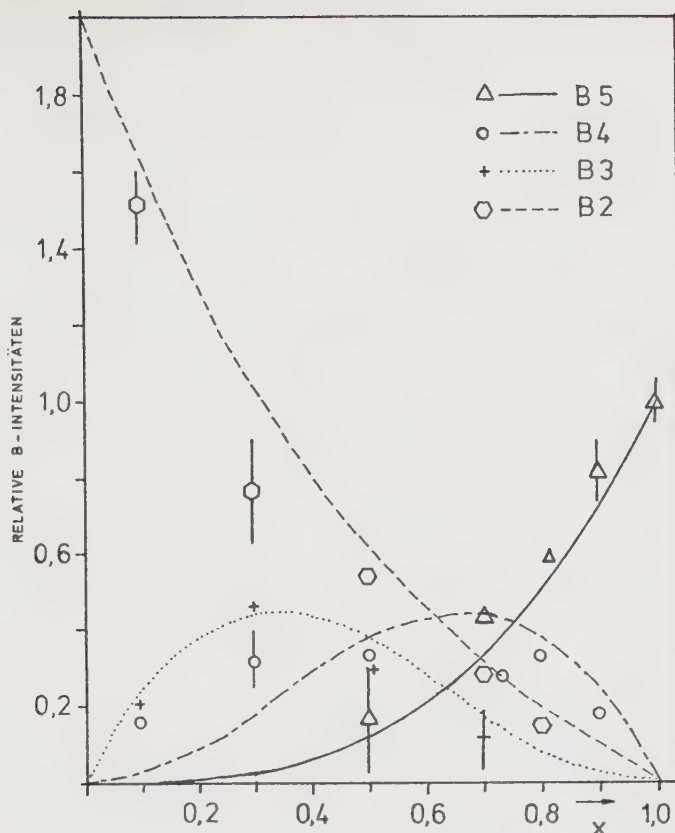


Abb. 6.10: Gemessene und nach einem statistischen Modell berechnete Intensitäten der B-Teilspektren von $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

ca. 2,5 T. Addiert man beide Prozesse und nimmt man der Einfachheit halber eine lineare (keine exponentielle) Zunahme der anteiligen Co^{2+} (A)-Besetzung an, dann gelangt man zu den theoretischen Intensitäten von Abb. 6.12.

Für $x < 0,7$ verhalten sich die Intensitäten ähnlich wie beim $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Oberhalb von 0,7 ändern sich die Intensitäten kaum noch. Ein Ergebnis, das sich direkt an den Spektren verifizieren läßt. Zwischen den Spektren von $\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{1,3}\text{O}_4$ und CoFe_2O_4 bestehen bei abgeschreckten Proben kaum Unterschiede.

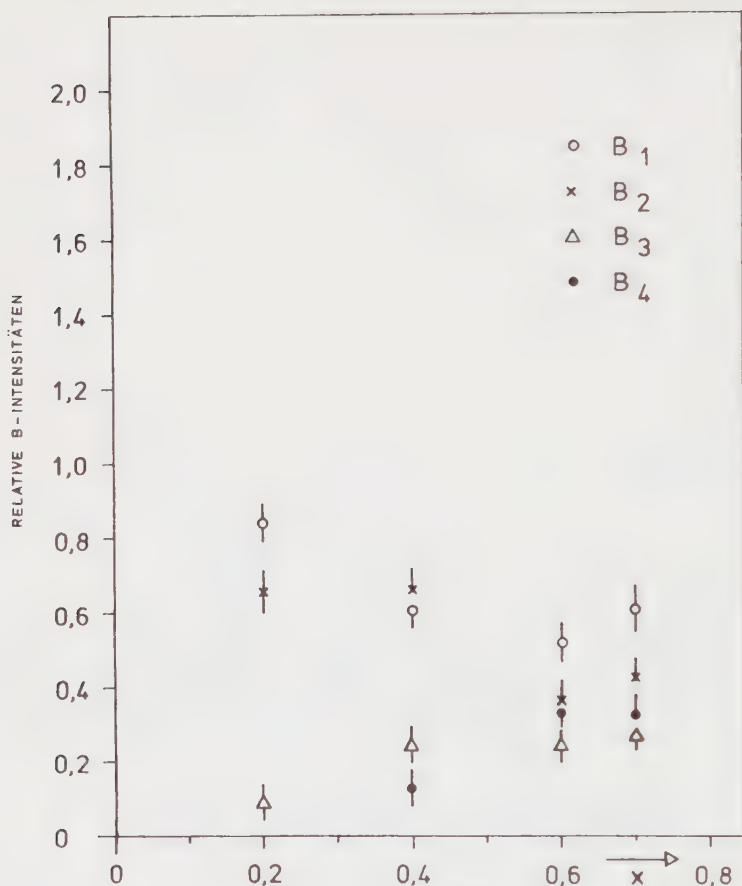


Abb. 6.11: Gemessene Intensitäten beim $\text{Cr}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$

Mit steigendem x werden die niedrigen Hyperfeinfelder B_4 , B_3 und B_2 immer mehr durch Co^{2+} (A) beeinflusst. Ihr Fe^{3+} -Charakter steigt, was den Abfall der Isomerieverschiebungen mit wachsendem x erklärt (Abb. 6.8).

Im Gegensatz zum $\text{Ni}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ -System wurde beim $\text{Co}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ eine Linie mit stärkerem Fe^{2+} -Charakter als im Magnetit gefunden (vgl. Abb. 6.7). Dieses H-Feld stimmt mit dem

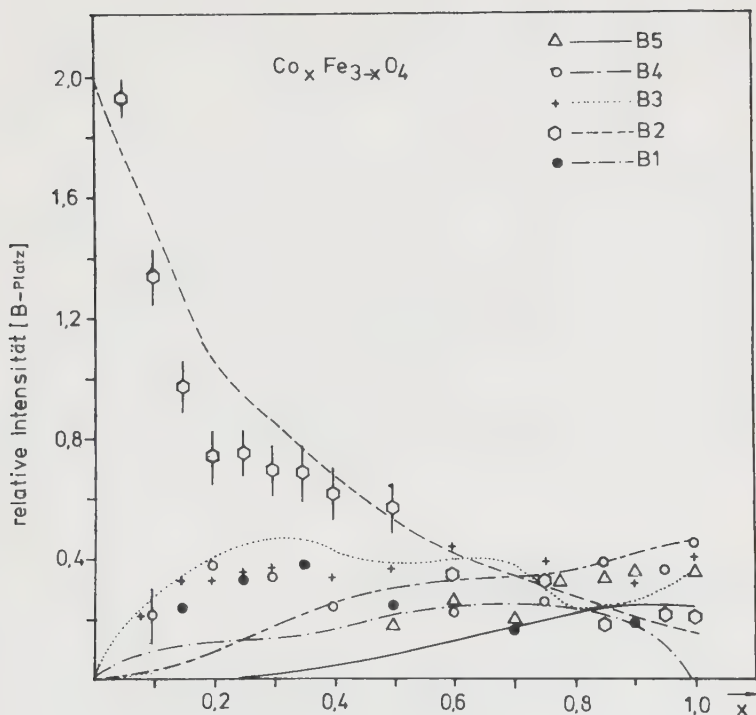


Abb. 6.12: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten der B-Teilspektren

B_2' -H-Feld bei Cr^{3+} -Substitution überein. Bei großen Werten von x läßt sich B_1 aus der Co^{2+} (A)-Besetzung erklären. Die relativ hohen Intensitäten des B_1 -Sextetts bei niedrigen x -Werten deuten auf eine Abweichung von der Neutralitätsbedingung hin. Der Fe^{2+} -Anteil ist lokal größer als 3.

6.3 Anionenverteilung bei Fluor-substituiertem Magnetit

Die Anionensubstitution von F^- für O^{2-} verursacht auf den B-Plätzen im Magnetit eine Änderung der Ladungsverteilung.



Gitterkonstanten und magnetische Sättigungsmomente wurden von Whall et al. [WhaR] bestimmt. Danach ist bis $x = 0,30$ kein anomales Verhalten bei der F^- -Substitution zu beobachten. Allerdings zeigen diese Messungen auch, daß bei $x \approx 0,35$ zumindest bei dem angewandten Herstellungsverfahren sowohl die Gitterkonstante als auch das magnetische Moment in eine Sättigung einmünden. Weitere Substitution von F^- bei $x > 0,35$ konnte mit dem in [WhaJ] beschriebenen Präparationsverfahren nicht erreicht werden.

6.3.1 Experimentelle Ergebnisse

In Abb. 6.13 sind die Hyperfeinparameter, die für $Fe_3O_{4-x}F_x$ mit $0 \leq x \leq 0,25$ erhalten wurden, zusammengefaßt.

Die Spektren für $x \leq 0,25$ wurden bei $T = 300$ K mit 3 B-Hyperfeinfeldern gefittet. Die Hyperfeinfeldern der B_2^- und B_3^- -Teilspektren liegen zwar unterhalb des Magnetitwertes ($H(B_1)$), aber nicht so weit wie beim $Cr_xFe_{3-x}O_4$. Aber auch hier verhalten sich die einzelnen Hyperfeinfeldern konstant über x . Isomerieverschiebungen δ und Linienbreiten Γ der B_2^- und B_3^- -Linien wachsen an in der Reihenfolge

$$\delta(B_1) \leq \delta(B_2) \leq \delta(B_3) \text{ und } \Gamma(B_1) \leq \Gamma(B_2) \leq \Gamma(B_3) \quad (6.5)$$

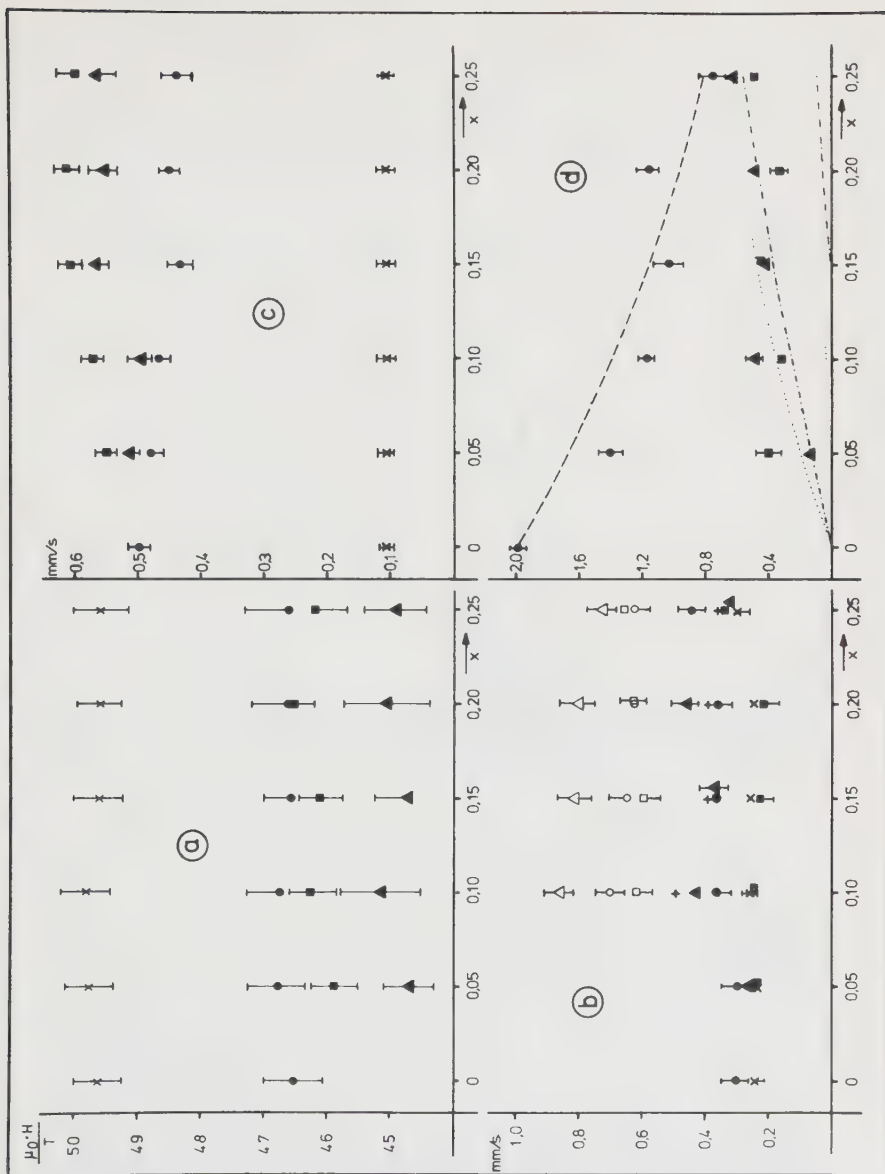


Abb. 6.13: Hyperfeinfeldparameter aus Mössbauerspektren von $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$
a) Hyperfeinfelder, b) Linienbreiten, c) Isomerieverschiebungen d) Intensitäten

6.3.2 Statistische Fluorverteilung und Spindichte

Betrachtet man das fcc-Sauerstoffgitter, das in Abb. 6.14 in einem Ausschnitt skizziert ist, so erkennt man, daß es innerhalb der kleinsten B-Platz-Einheit, einem Würfel der Kantenlänge $a/4$, (a = Gitterkonstante) zwei verschiedene Nachbarschaften von O^{2-} bzw. F^- bezüglich der B-Kationen gibt.

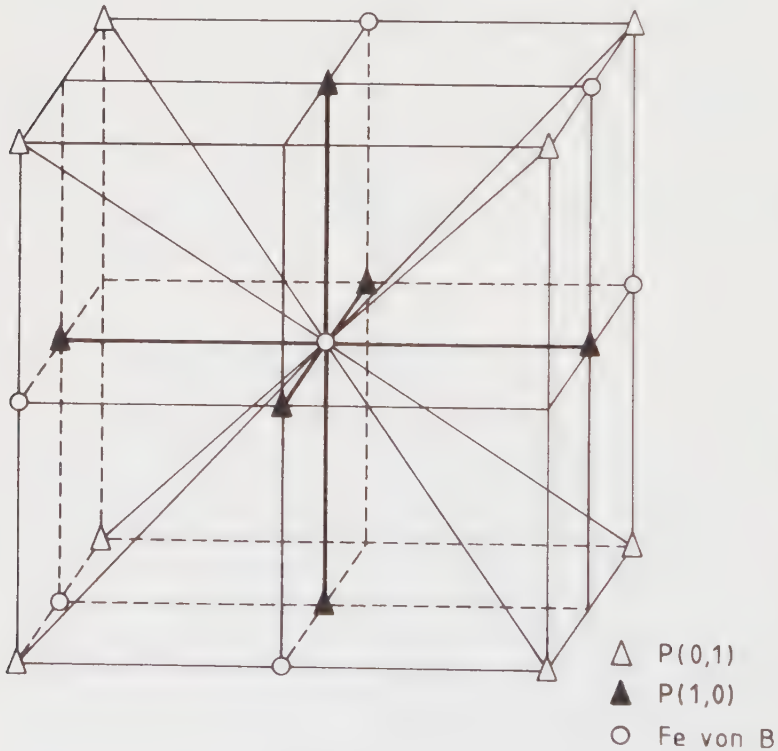


Abb. 6.14: Nächste und übernächste Δ Anionennachbarn der B-Kationen

Die Wahrscheinlichkeit, ein F^- als nächsten Nachbarn eines Fe-Kations wird mit $P(1,0)$ und diejenige, ein F^- als über-

nächsten Nachbarn im Abstand $\frac{a}{4}\sqrt{3}$ zu finden, wird mit $P(0,1)$ bezeichnet. So bietet sich die Zuordnung der gefundenen Hyperfeinfelder B_1 , B_2 und B_3 entsprechend Tab. 6.4 an.

Platz	B_1	B_2	B_3
$\frac{\mu_O^H}{T}$	46,5	46,0	45,0
$\frac{\delta}{\text{mm/s}}$	0,45	0,50	0,60
F^- -Umgebung	$(P(0,0))$	$P(0,1)$	$P(1,0)$

Tab. 6.4: Zurordnung der gemessenen Hyperfeinfelder bei $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$, $T = 300\text{ K}$

Unter ' F^- -Umgebung' ist in Tabelle 6.4 die für das jeweilige Untergitter charakteristische F^- -Wahrscheinlichkeit angegeben. $P(0,0)$ steht dabei für die Wahrscheinlichkeit, F^- weder als nächsten, noch als übernächsten Nachbarn zu finden. [FraRW1]

Der quantitative Vergleich zwischen den aus der Binomialverteilung berechneten Werten und den gemessenen Intensitäten ist in Abb. 6.13 d durchgeführt. Dort sind die Wahrscheinlichkeiten für 2 Nachbarn $P(2,0)$ und $P(0,2)$ ebenfalls angedeutet. Nistor [NisB] und Boekema et al. [BoeW] hatten bei schwach substituiertem Magnetit ($x < 0,2$) Hinweise für die Existenz von Ladungsdichtefluktuationen gefunden. Das $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ -System ist in dieser Hinsicht ein idealer Prüfstein für dieses Modell, weil man keinerlei Eingriff auf die Kationenplätze vornimmt, sondern ihnen lediglich pro F^- ein weiteres Elektron zuführt.

Die gefundene Hyperfeinfeldverteilung zeigt aber keinen Hinweis auf eine Linie mit mehr Fe^{3+} -Charakter als die B_1 -

Magnetitlinie. Diese Aussage wird dadurch unterstrichen, daß für höhere F^- -Substitution die Tendenz für die Hyperfeinfeldverteilung in Richtung kleinerer Felder zeigt.

6.3.3 Einfluß der F^- -Substitution auf die A-B-Wechselwirkung

Für die antiferromagnetische A-B-Wechselwirkung ist der nächste Nachbar eines A-Kations verantwortlich. Wird ein solches O^{2-} -Anion ersetzt, dann geschieht 1/4 aller A-B-Wechselwirkungen über ein F^- -Ion. Die Wahrscheinlichkeit für diese Substitution ist kleiner als $P(0,1)$ und $P(1,0)$ in Abb. 6.13 d. Sie sollte sich aber für Konzentrationen von $x > 0,10$ bemerkbar machen. Eine Veränderung des Hyperfeinfeldes infolge einer $Fe(A) - F^- - Fe(B)$ Wechselwirkung sollte am leichtesten als eine Veränderung der schmalen $Fe(A)$ -Linie sichtbar werden. Abb. 6.15 zeigt ein Spektrum für $x = 0,25$ im äußeren Feld von 5 T. Dabei deutet sich eine Asymmetrie des A-Teilspektrums in Richtung auf kleinere Felder an. Dies wurde durch einen Fit mit 2 A-Teilspektren im Bild angedeutet.

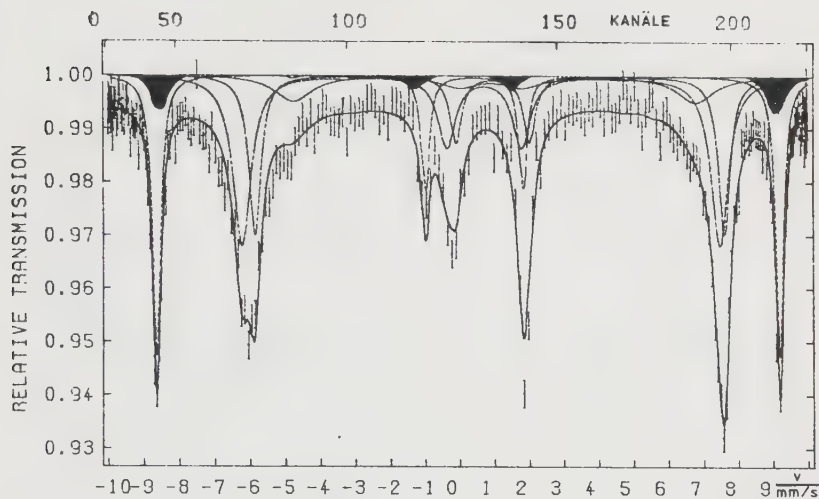


Abb. 6.15: Mössbauerspektrum von $\text{Fe}_3\text{O}_{3,75}\text{F}_{0,25}$ im äußeren
Feld $H = 5,0 \text{ T} \parallel \gamma$; $T = 270 \text{ K}$

7. Ladungstransfer auf Oktaederplätzen

Nachdem nun die Kationenverteilung auf B-Plätzen für $\text{Me}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ für $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$ bestimmt ist, kann versucht werden, mehr Informationen über den lokalen Ladungsaustausch zu erhalten. Im paramagnetischen Bereich gibt es Beispiele, wie mit der Mössbauerspektroskopie am ^{57}Fe sehr deutlich der direkte Ladungsaustauschprozess nachgewiesen werden konnte. Lotgering und van Diepen [LotD, DieL] haben solche Untersuchungen an Ti-Zn-Ferriten im paramagnetischen Bereich durchgeführt. Sie konnten zeigen, wie der Ladungsaustausch zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} auf B-Plätzen mit wachsender Temperatur schneller erfolgte. Bei $T = 77 \text{ K}$ wurden lokalisierte Zustände beobachtet, deren Resonanzlinien mit wachsender Temperatur breiter werden, zusammenwachsen und schließlich schmale Resonanzlinien des gemischten Zustands zeigen. Die getrennten Linien treten auf, solange der Ladungsaustausch langsam gegen die Lebensdauer des Mössbauer-niveaus von $\tau_M = 10^{-7} \text{ s}$ ist. Wächst die 'Hoppingfrequenz' in die Größenordnung von 10^7 s^{-1} hinein, beobachtet man breite Mischzustände, meist ein Kontinuum zwischen den Randwerten Fe^{2+} und Fe^{3+} . Erfolgt der Ladungsaustausch schnell gegenüber der Mössbauerfrequenz, macht sich der Austausch je nach Frequenz mehr oder weniger als Verbreiterung des gemischten Zustandes bemerkbar.

7.1 Linienbreite und Ladungstransfer

Im kubischen Magnetit ist die Verbreiterung der B-Linie eine Folge der unterschiedlichen Winkel zwischen elektrischem Feldgradienten und Hyperfeinfeld [Die]. Versuche, die Linienbreite des B-Platzes dem Ladungsaustausch $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ zuzuschreiben [KünH, SawW], führten zu einer Hoppingfrequenz, die 3 Größenordnungen von derjenigen abwich, die aus elektrischen Messungen bestimmt worden war.

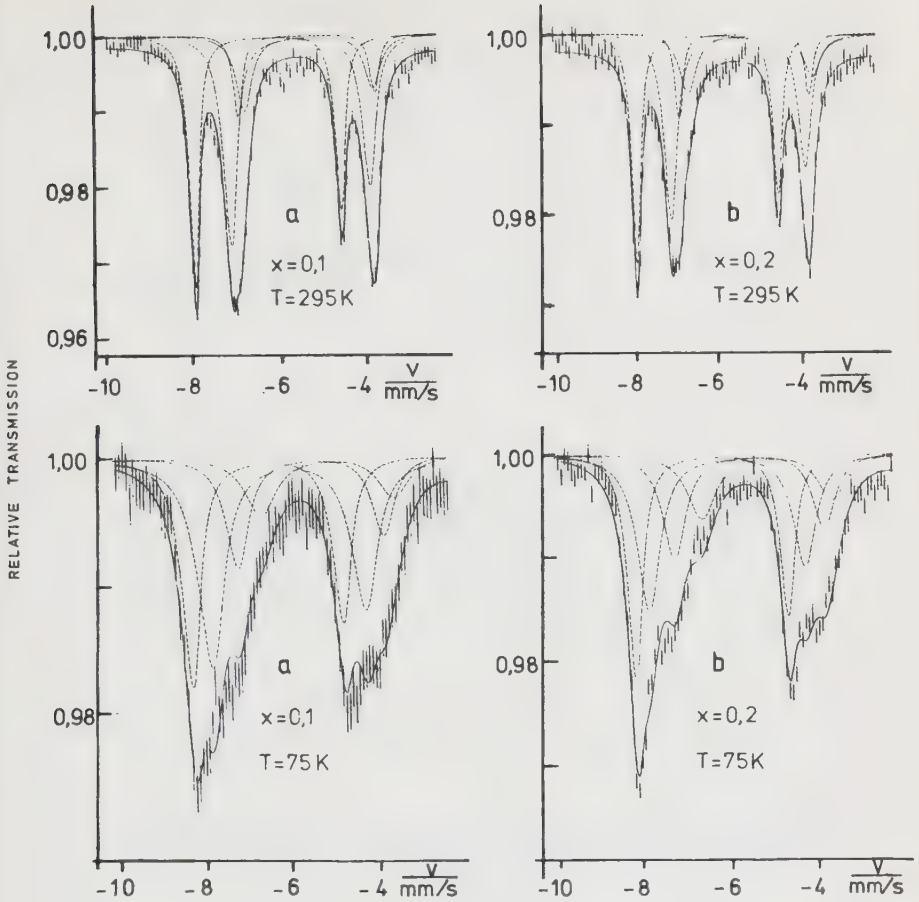


Abb. 7.1: Erste und zweite Linien der Mössbauerspektren von
a) $\text{Fe}_3\text{O}_{3,9}\text{F}_{0,1}$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_{3,8}\text{F}_{0,2}$, gefittet mit 3 B-
Teilspektren

Die Linienbreiten der einzelnen B_1 -Teilspektren setzen sich also zusammen aus Quadrupolverbreiterung, magnetischer Dipolverbreiterung und Ladungsaustauschverbreiterung.

Mit tieferen Temperaturen nehmen Quadrupol- und Dipolverbreiterung zu. Insbesondere bei Untergittern mit starkem Fe^{2+} -Charakter macht sich die Quadrupolverbreiterung stark

bemerkbar. Der Schluß auf Ladungstransfer aus der Linienbreite allein ist somit unzulässig.

7.2 Experimentelle Ergebnisse aus Tieftemperaturspektren

7.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0,25$)

Abb. 7.1 und 7.2 zeigen die jeweiligen ersten beiden Linien der Mössbauerspektren von 3 Fluor - substituierten Proben bei $T = 300 \text{ K}$ und $T = 75 \text{ K}$.

Deutlich sichtbar wird die wachsende Linienbreite mit tieferer Temperatur. Besonders klar wird aber auch bei hoher Fluorkonzentration ($x = 0,20$) die bei $T = 75 \text{ K}$ bestehende Hyperfeinfeldverteilung entsprechend der statistischen F^- -Verteilung.

Hier ist deutlich zu erkennen, daß kein Hinweis auf Oszillationen der Ladungsdichte auf B-Plätzen zu erkennen ist, im Gegensatz zu [BoeW] und [NisB].

Bei höherer Fluorkonzentration $x = 0,4$ erscheint bei Raumtemperatur ein zusätzliches Sextett mit $\mu_{\text{OH}} = 41,6 \text{ T}$ und $\delta = 0,61 \text{ mm/s}$ (Abb. 7.2). Diese Werte deuten auf mehr als ein F^- -Ion als nächsten Nachbarn hin und erreichen fast die für ein reines Fe^{2+} -Ion erwarteten Werte von $\mu_{\text{OH}} \leq 39 \text{ T}$ und $\delta \geq 0,80 \text{ mm/s}$. Das Spektrum verändert sich beim Abkühlen wenig. Bei $T = 75 \text{ K}$ beträgt der Wert für das kleinste Hyperfeinfeld $48,5 \text{ T}$, ein Wert, der für Fe^{2+} -I in der Tieftemperaturphase von Magnetit gefunden wurde [RubS, MadI]. Bei $T = 4,5 \text{ K}$ wurden keine weiteren Veränderungen gegenüber dem 75 K -Spektrum beobachtet. Auffallend ist die Zunahme der Intensität der Linie mit dem geringsten Hyperfeinfeld.

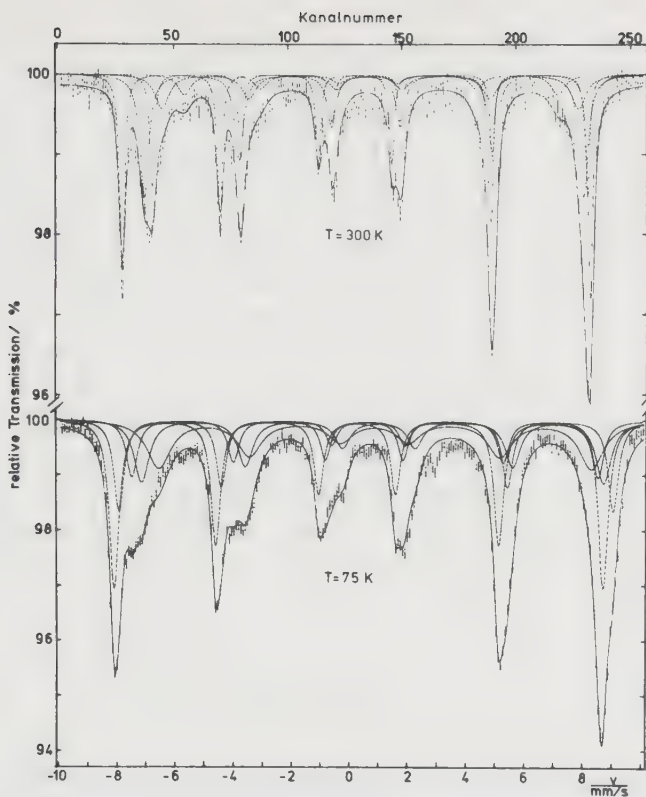


Abb. 7.2: Mössbauerspektren von $\text{Fe}_3\text{O}_{3,6}\text{F}_{0,4}$ bei $T = 300 \text{ K}$ und $T = 75 \text{ K}$, gefittet mit 4 B-Teilspektren

7.2.2 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0,70$)

Bei Cr^{3+} -Substitution auf B-Plätzen beobachtet man eine stärkere Tendenz zu Gitterplätzen mit hoher Fe^{2+} -Konzentration als bei Fluorsubstitution.

Abb. 7.3 zeigt die Spektren von $\text{Fe}_{2,6} \text{Cr}_{0,4} \text{O}_4$ bei verschiedenen Temperaturen.

Auch das Spektrum bei 4,8 K zeigt die für die statistische Hyperfeinfeldverteilung charakteristische "treppenförmige" rechte Flanke der ersten Linie des Spektrums. Keines der B-Teilspektren hat reinen Fe^{2+} -Charakter. Vielmehr lassen sich auch die Tieftemperaturspektren durch ein Spektrum von 4 B-Hyperfeinfeldern erklären, verursacht durch die statistische Verteilung der Cr^{3+} -Ionen auf den B-Plätzen. Bemerkenswert ist jedoch wiederum der Intensitätszuwachs des Teilspektrums mit dem größten Fe^{2+} -Charakter und dem geringsten Hyperfeinfeld.

Während bei $T = 77 \text{ K}$ die beiden B-Teilspektren mit den mittleren Valenzen die größte Intensität aufweisen, verstärken sich zu tieferen Temperaturen hin die Linien mit den extremen Valenzen (Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Charakter). Die Zwischenwerte sind jedoch noch nicht verschwunden [FraRW2].

7.2.3 $\text{Me}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$

Bei der Substitution des zweiwertigen Eisenions beobachtet man bei $x \geq 0,5$ das Auftreten eines reinen $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ -Spektrums, was sich aus der statistischen Verteilung von Me^{2+} auf den B-Plätzen ergibt. Aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich für den Bereich großer x eine relativ hohe Anregungsenergie für das Elektronen- oder Polaronenhopping. Von diesem Modell her erwartet man am ehesten bei tiefen Temperaturen eine Lokalisierung der Ladung Fe^{2+} und Fe^{3+} .

7.2.3.1 Bereich mit geringer Fe^{2+} -Konzentration ($x \geq 0,7$)

Abb. 7.4 zeigt die Spektren von $\text{Ni}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ für $x = 0,7$

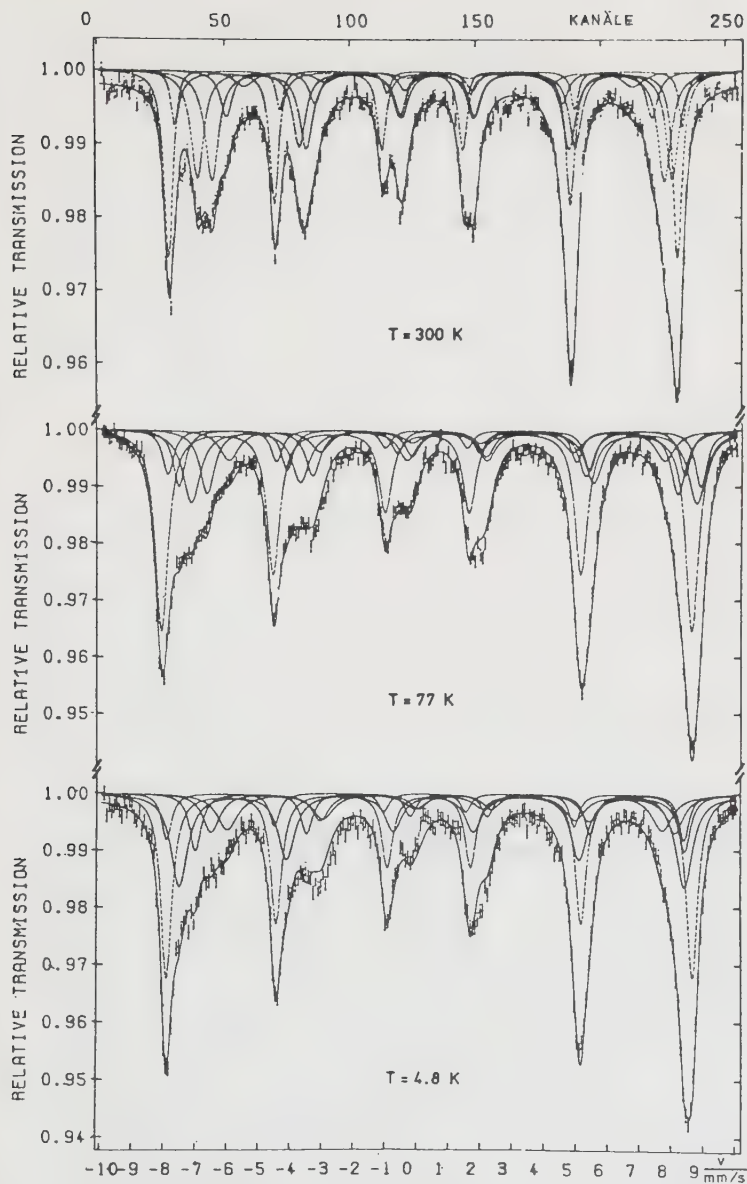


Abb. 7.3: Mössbauerspektren von $\text{Fe}_{2.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ bei
 $T = 300 \text{ K}$, 77 K und $4,8 \text{ K}$

und 0,8 bei $T = 75 \text{ K}$ und $T = 7 \text{ K}$. Außer einer Linienverbreiterung ist keine Veränderung der Spektralform zu beobachten. Lokalisierte Fe^{2+} -Anteile sollten sich zum einen durch ein Teilspektrum mit kleinem Hyperfeinfeld, großer Quadrupolaufspaltung und großer Isomerieverschiebung und zum anderen durch die Konzentration der $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ -Intensität in dem äußersten Sextett mit dem größten Hyperfeinfeld bemerkbar machen. Die Flanken der Linien bleiben bis auf die rechte Flanke der zweiten Linie im Spektrum für $x = 0,7$ und $T = 7 \text{ K}$ steil und unverändert. Letztere erhält eine Satellitenlinie, die wohl auf negative Quadrupolwechselwirkung eines der B-Untergitter zurückzuführen ist.

7.2.3.2 Bereich hoher Fe^{2+} -Konzentration $0,05 \leq x \leq 0,35$

In Abschnitt 5.5 wurde gezeigt, daß für $x \geq 0,05$ der Verweyübergang blockiert wird. In Abb. 7.5 sind 3 Spektren des Systems $\text{Co}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ bei $T = 75 \text{ K}$ dargestellt. Es wird deutlich, daß das Spektrum der Verbindung mit $x = 0,05$ bei $T = 75 \text{ K}$ als Summenspektrum aus einem A- und einem B-Teilspektrum erklärt werden kann. Die Probe erleidet also keinen Verweyübergang mehr, offensichtlich auch nicht clusterweise. Die Proben mit $x = 0,1$ und $x = 0,3$ zeigen die übliche B-Hyperfeinfeldverteilung. Bei $T = 4,8 \text{ K}$ zeigen Proben dieser Zusammensetzung veränderte Spektren. Abb. 7.6 zeigt für $\text{Co}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$, $x = 0,05, 0,20$ Hinweise auf Ladungstrennung. Die schwachen, gekennzeichneten Teilspektren zeigen Fe^{2+} -Charakter. Ihre Parameter stimmen gut mit den für $\text{Fe}^{2+}\text{-II}$ in der Tieftemperaturphase von Magnetit gefundenen Werten überein. Es ist nicht nur das schwache Fe^{2+} -Teilspektrum, welches auf teilweise Ladungslokalisierung hindeutet. Die Spektren für $x = 0,05$ und $x = 0,20$ zeigen auch ausgeprägte Fe^{3+} -Teilspektren an den äußeren Flanken. Gegenüber dem Spektrum für $x = 0,35$ erscheinen sämtliche Linien schmaler, evtl. handelt es sich bei $x = 0,35$ um ein durch schnellen Ladungsaustausch mit $\tau \approx 10^{-7} \text{ s}$ verursachtes Relaxationsspektrum.

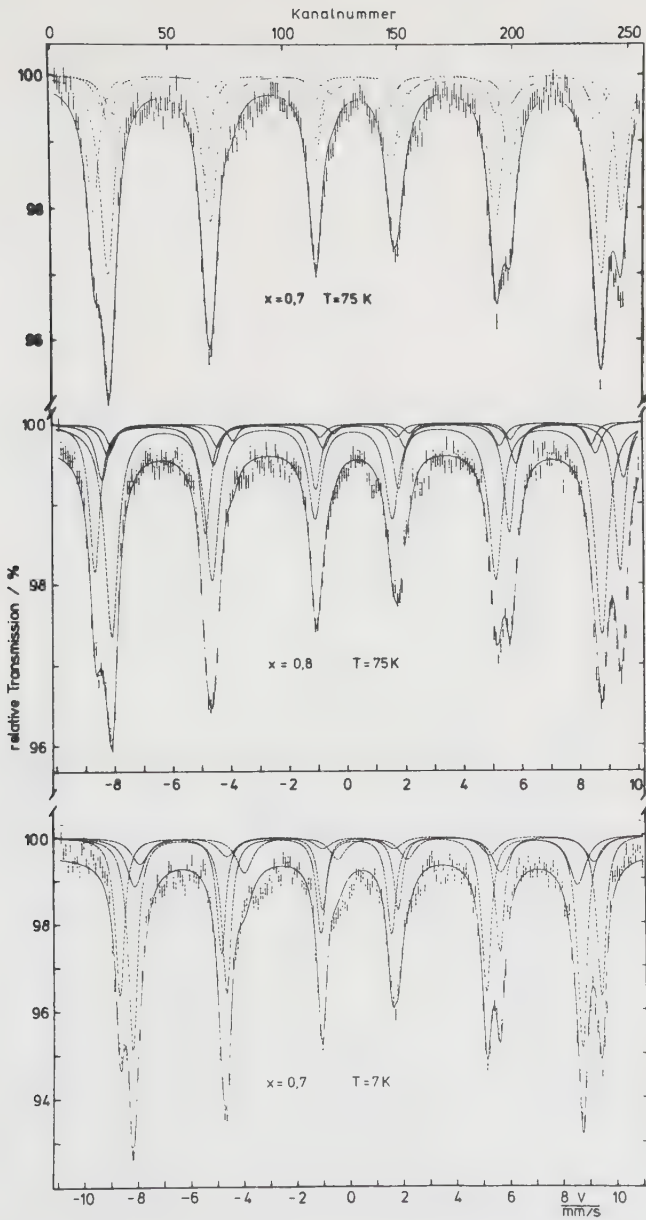


Abb. 7.4: Mössbauerspektren von $\text{Ni}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ für $x = 0,7$ und $0,8$ bei $T = 75 \text{ K}$ und $T = 7 \text{ K}$

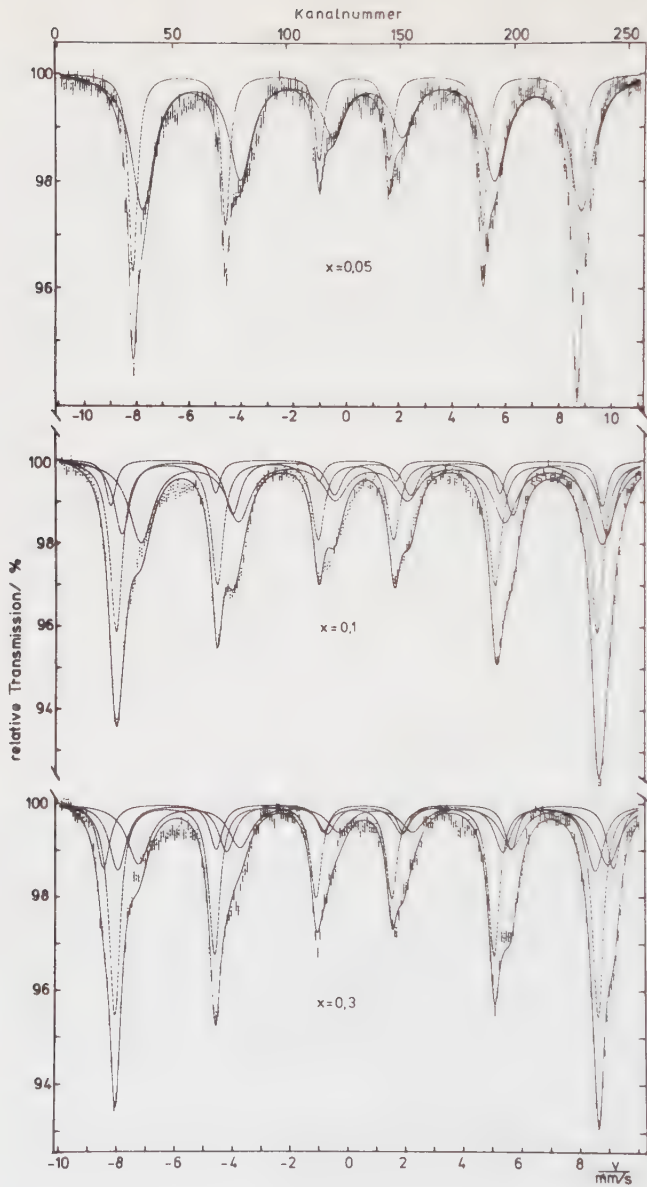


Abb. 7.5: Mössbauerspektren bei $T = 75 \text{ K}$ für Verbindungen aus dem System $\text{Co}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$

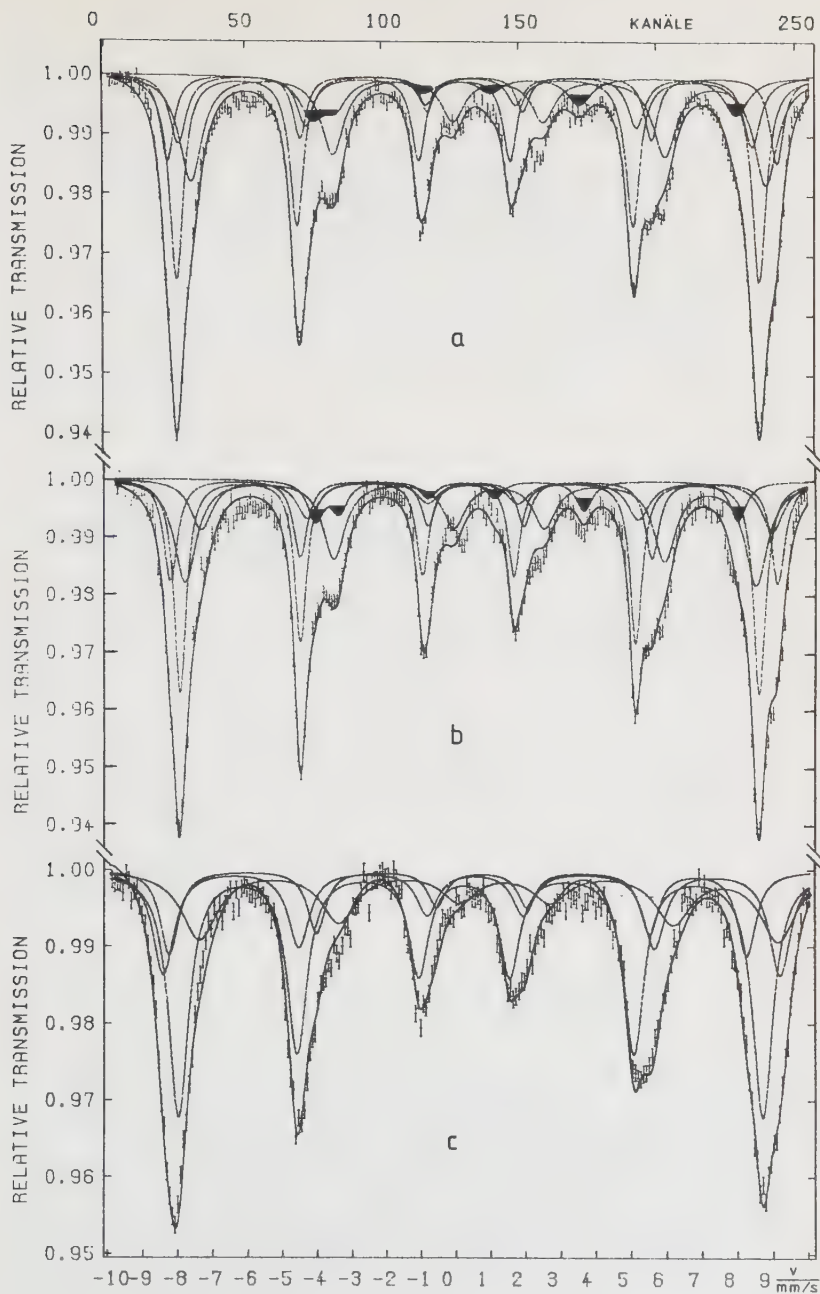


Abb. 7.6: Mössbauerspektren von $\text{Co}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ bei $T = 4,8 \text{ K}$

a) $x = 0,05$ b) $x = 0,20$ c) $x = 0,35$

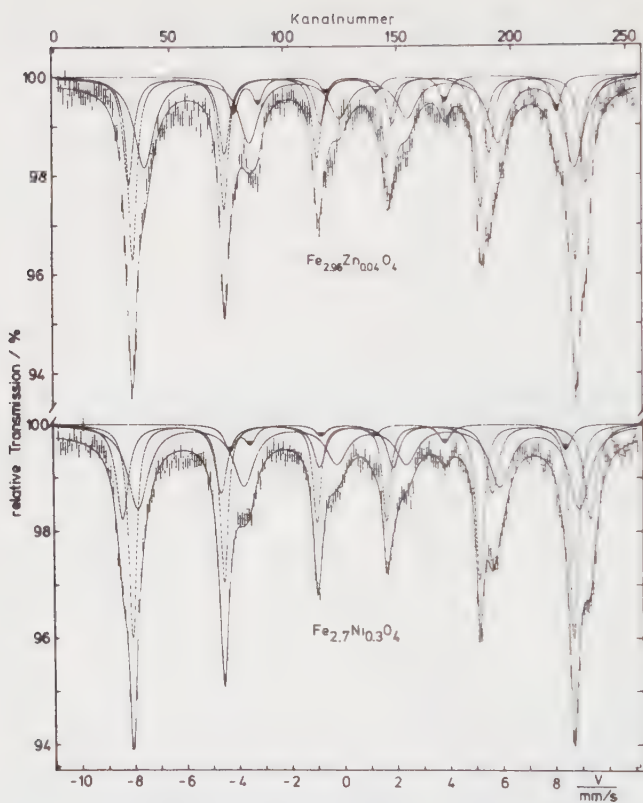


Abb. 7.7: Mössbauerspektren bei $T = 20$ K. Schwache Fe^{2+} -Teilspektren sind besonders gekennzeichnet

Es erhebt sich nun die Frage, ob es sich vielleicht aufgrund der Übereinstimmung der Fe^{2+} -II-Parameter von Magnetit mit dem bei 4,8 K im Konzentrationsbereich $x \leq 0,30$ gefundenen schwachen Fe^{2+} -Teilspektrum um einen modifizierten lokalen Verweyübergang handelt. Die Beantwortung dieser Frage bedarf weiterer Untersuchungen. Sie kann auch nicht allein mit Mössbauereffektmessungen beantwortet werden.

Die in Abb. 7.6 und 7.7 dargestellten Spektren deuten darauf hin, daß im Bereich $0,20 \leq x \leq 0,30$ die größte Tendenz zur Ladungslokalisierung besteht. Wie in der Tieftemperaturphase von Magnetit, so umfaßt auch hier das Fe^{2+} -II-Teilspektrum nicht die volle Fe^{2+} -Intensität. Für $x = 0,2$ wurden z.B. $I(\text{Fe}^{2+}) = 0,24$ gemessen. Aus Abb. 7.7 erkennt man für $x = 0,30$ (Ni) eine höhere Tendenz für reine Fe^{3+} (B)-Teilspektren als in der magnetitähnlicheren Probe $x = 0,04$ (Zn). Beide äußere Linien zeigen Fe^{3+} (B)-'Schultern'.

7.3 Vergleich der Ergebnisse mit elektrischen Messungen

Ausgehend von den aus elektrischen Messungen bestimmten Anregungsenergien für Elektron- oder Polaronhopping sind die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse in 2 Punkten interessant

- a) Die Frequenz des elektrischen Hoppings ist sehr verschieden von einem evtl. stattfindenden lokalen schnellen elektronischen Austausch.
- b) Aufgrund der höheren Anregungsenergie sollte Lokalisierung zunächst im Fe^{2+} -armen Bereich des Systems $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x^{2+}\text{O}_4$ entstehen.

7.3.1 Größenordnung der Frequenz des schnellen Austausches

Im System $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ wurden elektrisch Anregungsenergien $[\text{NicR}]$ von 0,06 eV bis 1 eV gemessen. Nimmt man in der Beziehung $\nu = \nu_\infty \cdot e^{-q/kT}$ (7.1) ein ν_∞ von 10^{13}s^{-1} an, dann ergeben sich für die in Tab. 7.1 angegebenen Konzentrationen sehr niedrige Sprungfrequenzen.

x	q/ eV	ν bei T = 80 K	ν bei T = 5 K
0,05	0,06	10^9	$\sim 10^{-50}$
0,30	0,10	$3 \cdot 10^6$	$< 10^{-100}$
0,80	0,60	$\approx 10^{-26}$	$< 10^{-100}$

Tab. 7.1: Sprungfrequenzen nach Gl. 7.1
mit $\nu_{\infty} = 10^{13} \text{s}^{-1}$

Die Frequenz des schnellen Austausches, die man aus den Mössbauermessungen ableiten kann, beträgt aber bei $x = 0,30$ und $T = 4,8 \text{ K} \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$. Das Modell der exponentiell T-abhängigen Beweglichkeit gilt sicher nicht mehr für tiefe Temperaturen [KuiB]. Bis 80 K dagegen wurde es experimentell bestätigt [ConR]. Der Vergleich bei diesen Temperaturen zeigt bereits, daß es sich nicht um die gleiche Größe handeln kann.

7.3.2 Konzentrationsabhängigkeit des schnellen Austausches

Bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen (Fe^{2+}) wurden bei $T = 4,8 \text{ K}$ teilweise lokalisierte Zustände, speziell bei $\text{Co}_{0,35} \text{Fe}_{2,65} \text{O}_4$ ein Relaxationsspektrum beobachtet. Dies spricht dafür, daß die Frequenz eine gewisse T-Abhängigkeit zeigt. Sie verringert sich außerdem mit erhöhter Ladungsträgerkonzentration. Letztere Eigenschaft erscheint sofort plausibel, wenn man sich ein stark mit Me^{2+} dotiertes Ferrit der Serie $\text{Fe}_{3-x} \text{Me}_x \text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) denkt. Die verbliebenen Zusatzelektronen der Fe^{2+} -Ionen haben immer 3 Fe^{3+} -Nachbarn, zu denen sie ohne jede Behinderung übergehen können.

Wächst jedoch die Fe^{2+} -Konzentration an, dann wird es immer wahrscheinlicher, daß sich 2 bewegliche Zusatzelektronen spüren und sie ihre Sprünge aufeinander abstimmen müssen.

Die Coulombabstoßung behindert das völlig ungestörte Hopping.

7.3.3 Schneller Ladungsaustausch in störstellenfreien Clustern

In Abb.7.9 ist das B-Untergitter der Spinelle in eine Ebene projiziert gezeichnet. Jedes B-Ion hat 6 nächste Nachbarn, zu dem bei gleichartigen Ionen der schnelle Austausch mit geringer Anregungsenergie erfolgen kann.

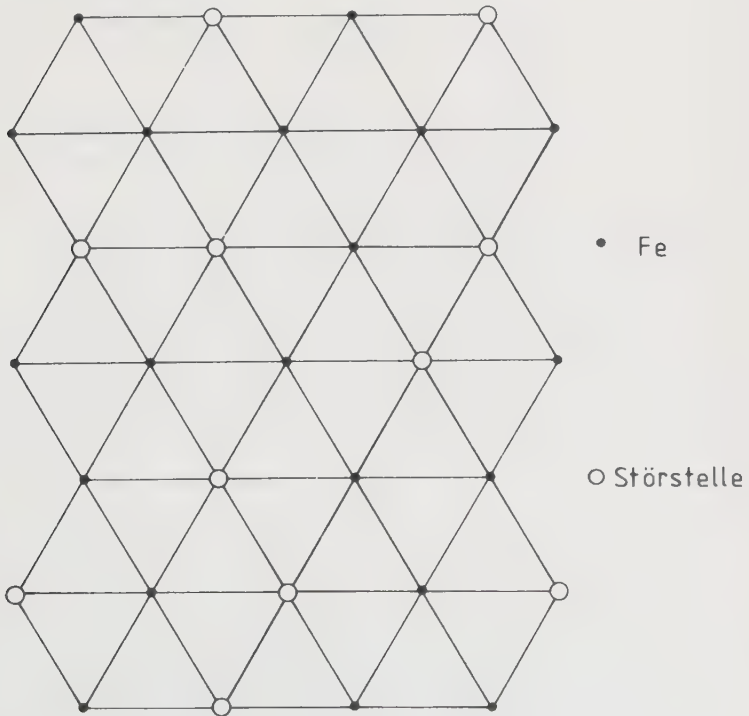


Abb. 7.8: Schematische Darstellung von Störstellen auf B-Plätzen

Betrachtet man nun den Ladungstransport in dem in Abb. 7.8 dargestellten Netzwerk, dann ergibt sich bei statistischem Störstelleneinbau, daß irgendwann jedes Elektron, was sich von Fe^{3+} zu Fe^{3+} entlang der Verbindungslinien in Feldrichtung bewegt, auf eine Störstelle stößt. Die Anregungsenergie, die es zu seiner Überwindung braucht, wird u.a. davon abhängen, welche Ladungsdichte vor der Barriere vorliegt.

In diesem Modell stünde also der schnelle lokale Ladungsaustausch, den man auch bei 4 K noch beobachtet, nicht mit der Anregungsenergie für die Beweglichkeit im Widerspruch.

A.1 Elektrostatische Wechselwirkung

Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie eines Kerns mit der elektrischen Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$, mit dem elektrischen Potential $U(\vec{r})$, verursacht durch seine Umgebung, läßt sich mit

$$W_E = \int \rho(x_1, x_2, x_3) \cdot U(x_1, x_2, x_3) dV, \quad (A.1)$$

integriert über das Kernvolumen ansetzen.

Man gelangt zu den Multipolwechselwirkungen, indem man das elektrostatische Potential um den Koordinatenursprung im Kernmittelpunkt nach Taylor entwickelt.

$$U(x_1, x_2, x_3) = U(0) + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\delta U}{\delta x_{\alpha}} \right)_0 x_{\alpha} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\delta^2 U}{\delta x_{\alpha}^2} \right)_0 x_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} \left(\frac{\delta^2 U}{\delta x_{\alpha} \delta x_{\beta}} \right)_0 x_{\alpha} x_{\beta} + \dots$$

Das Koordinatensystem kann nun so gewählt werden, daß die Matrix $\left(\frac{\delta^2 U}{\delta x_{\alpha} \delta x_{\beta}} \right)_0$ diagonalisiert wird. Die linearen Terme $\left(\frac{\delta U}{\delta x_{\alpha}} \right)_0 x_{\alpha}$ führen zu der elektrischen Dipolwechselwirkung, die wegfällt, weil Kerne kein elektrisches Dipolmoment haben [Kop]. Somit ergibt sich wegen $\int \rho(\vec{r}) dV = Z \cdot e$ Gl. A.1 zu:

$$W_E = V(0) \cdot Z \cdot e + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\delta^2 U}{\delta x_{\alpha}^2} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_{\alpha}^2 dV + \dots \quad (A.2)$$

Der Wert $V(0) \cdot Z \cdot e$ unterscheidet sich nicht im angeregten und im Grundzustand. Weil man beim Mössbauereffekt nur die Differenzenergien mißt, ist der erste Term in A.2 uninteressant.

Mit $\frac{\delta^2 U}{\delta x_\alpha^2} = U_{\alpha\alpha}$ und $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ gilt

$$W'_E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 U_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) (x_\alpha^2 + \frac{1}{3}r^2 - \frac{1}{3}r^2) dV \quad \text{oder}$$

$$W'_E = \frac{1}{6} \sum_{\alpha=1}^3 U_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) r^2 dV + \sum_{\alpha=1}^3 \rho(\vec{r}) (x_\alpha^2 - \frac{r^2}{3}) dV \quad (A.3)$$

Im ersten Term von A.3 ist die Integration unabhängig von der Koordinate α , so daß Summe und Integral vertauscht werden können.

$$W'_E = \frac{1}{6} \int \rho(\vec{r}) r^2 dV \cdot \sum_{\alpha=1}^3 U_{\alpha\alpha} + \sum_{\alpha=1}^3 \rho(\vec{r}) (x_\alpha^2 - \frac{r^2}{3}) dV$$

$$\sum_{\alpha} U_{\alpha\alpha} = U_{11} + U_{22} + U_{33} = \Delta U$$

Als elektrostatisches Potential erfüllt U die Maxwellgleichung am Koordinatenursprung

$$(\Delta U)_0 = \frac{\rho_e(0)}{\epsilon_0} \quad \rho_e(0) = -e|\psi(0)|^2 = \text{Ladungsdichte, die}$$

von allen Hüllenelektronen am Kernort erzeugt wird.

$$W'_E = -\frac{e|\psi(0)|^2}{6 \cdot \epsilon_0} \int \rho(\vec{r}) \cdot r^2 dV + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} U_{\alpha\alpha} \rho(\vec{r}) (x_\alpha^2 - \frac{r^2}{3}) dV$$

$$= W(I) + W(Q). \quad (A.4)$$

Der erste Term von A.4 beschreibt die Wechselwirkung der elektrischen Ladungsdichte am Kernort mit der Kernladung. Er ist isotrop und bewirkt eine Linienverschiebung, die sog. *Isomerieverschiebung*.

Der zweite Term beschreibt die Quadrupolaufspaltung. Er ist im allgemeinen anisotrop und bewirkt eine Linienaufspaltung.

A.1.1 Isomerieverschiebung

$$W(I) = - \frac{e|\psi(0)|^2}{6 \cdot \epsilon_0} \int \rho(\vec{r}) r^2 dV \quad A.5$$

Führt man einen mittleren Kernradius $\langle r^2 \rangle = \frac{\int \rho(\vec{r}) r^2 dV}{\int \rho dV}$ ein,

$$\text{so lautet A.5 } W(I) = - \frac{e|\psi(0)|^2}{6 \cdot \epsilon_0} \langle r^2 \rangle \int \rho dV = - \frac{Ze^2 |\psi(0)|^2}{6 \cdot \epsilon_0} \langle r^2 \rangle.$$

Nun müssen die Übergänge in Quelle und Absorber berücksichtigt werden, jeweils für den angeregten und den Grundzustand. Emittiert wird eine Linie der Energie

$$W_{Qa} - W_{Qg} = - \frac{Ze^2 |\psi_Q(0)|^2}{6 \cdot \epsilon_0} [\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g],$$

absorbiert wird eine Energie

$$W_{Aa} - W_{Ag} = - \frac{Ze^2 |\psi_A(0)|^2}{6 \cdot \epsilon_0} [\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g].$$

Die Differenz beider Energien gibt die chemische Verschiebung oder Isomerieverschiebung δ an

$$\delta = (W_{Qa} - W_{Qg}) - (W_{Aa} - W_{Ag}) = - \frac{Ze^2}{6 \cdot \epsilon_0} (|\psi_Q(0)|^2 - |\psi_A(0)|^2) \cdot [\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g].$$

Die 'Kerneigenschaft' $[\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g]$ ist wenig anschaulich. Ein einfacheres Modell ist die relative Änderung des Kernradius R beim Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand $\Delta R/R$. Nimmt man eine konstante Ladungsverteilung über einen

kugelförmigen Kern an, so ergibt sich:

$$\int \rho dV = \rho \frac{4\pi}{3} R^3 \text{ und } \langle r^2 \rangle = \frac{\int \rho r^2 dV}{\int \rho dV}$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\rho \cdot \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^4 \cdot \sin\theta d\theta d\phi dr}{\rho \cdot \frac{4\pi}{3} R^3} = \frac{\frac{4\pi}{5} R^5}{\frac{4\pi}{3} R^3}$$

$$= \frac{3}{5} R^2 \text{ mit } R_a = R_g + \Delta R$$

$$R_a^2 = R_g^2 + 2R_g \Delta R + (\Delta R)^2$$

$$\Delta R^2 = R_a^2 - R_g^2 \approx 2R_g \Delta R$$

$$\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g = \frac{3}{5} \Delta R^2 \approx \frac{6}{5} R_g \Delta R$$

$$\delta = - \frac{Ze^2}{\epsilon_0 \cdot 5} R_g^2 \cdot \frac{\Delta R}{R_g} [|\psi(0)|_a - |\psi(0)|_g^2] \quad \text{A.6}$$

Bei nichtrelativistischer Betrachtung wird $|\psi(0)|^2$ nur durch die s-Elektronendichte bestimmt. Besonders für schwere Atome (z.B. bei ^{119}Sn) sind die Elektronengeschwindigkeiten in Kernnähe so hoch, daß relativistische Korrekturen angebracht werden müssen. So erhalten auch die $p_{1/2}$ Elektronen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort. Über die gemessene Differenz in der s-Elektronendichte am Kernort kann man aber auch Aussagen über die Besetzung von inneren Schalen, wie der d-Schale beim Fe machen. Deutlich messbar ist z.B. die Differenz zwischen $3d^6(\text{Fe}^{2+})$ und $3d^5(\text{Fe}^{3+})$.

A.1.2 Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Nach Gleichung A.4 gilt

$$W(Q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 U_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) (x_{\alpha}^2 - \frac{r^2}{3}) dV$$

Für zwei Sonderfälle, bei denen a) das Potential U und b) die Kernladungsverteilung kugelsymmetrisch sind, verschwindet $W(Q)$.

a) Wegen $U_{11} = U_{22} = U_{33}$ kann man $U_{\alpha\alpha}$ ausklammern

$$W(Q) = \frac{1}{2} U_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) \sum_{\alpha} (x_{\alpha}^2 - \frac{r^2}{3}) dV =$$

$$\frac{1}{2} U_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - r^2) dV = 0$$

b) $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$, nicht abhängig von α , explizites Einsetzen von x_{α}^2 und dV in Kugelkoordinaten und Integration über den Raumwinkel Ω liefert jeweils $\frac{4\pi}{3}$, so daß jeder Summand in der Integrandensumme $\int \int U_{\alpha\alpha} (x_{\alpha}^2 - \frac{r^2}{3}) \sin\theta d\theta d\phi$ verschwindet. Damit ergibt sich auch für die Summe $W(Q) = 0$.

Der elektrostatische Einfluß der elektrischen Ladungsdichte am Kernort $\rho(0)$ wurde bei der Isomerieverschiebung berücksichtigt, deshalb kann man für die Quadrupolwechselwirkung die Laplacegleichung $U_{11} + U_{22} + U_{33} = 0$ schreiben. Damit vereinfacht sich Gl. A.4 zu

$$W(Q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 U_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) \cdot x_{\alpha}^2 dV. \quad A.7$$

Kerne mit einem Quadrupolmoment besitzen eine um ihre Drehimpulsachse rotationssymmetrische Ladungsverteilung. Sei z' die Rotationsachse im Kernkoordinatensystem x'_1, x'_2, x'_3 mit dem Ursprung im Kernladungsschwerpunkt, dann bezeichnen $Q_{\alpha\alpha} = \int \rho(\vec{r}) x_{\alpha}^2 dV$ die Diagonalelemente des Tensors des Quadrupolmoments [Kop].

Wegen der Rotationssymmetrie gilt $Q_{11} = Q_{22}$. Der aus den

Drehimpulskomponenten gebildete Tensor $I_{\alpha} I_{\beta}$ ist ebenso rotationssymmetrisch um die z' -Achse. Die Elemente beider Tensoren sind einander proportional [DehK1]

$$Q_{\alpha\alpha} = C_1 I_{\alpha}^2.$$

Dreht man nun das Hüllensystem x_1, x_2, x_3 in das Kernsystem x'_1, x'_2, x'_3 , so bleibt diese Proportionalität bestehen und Gl. A.7 läßt sich darstellen als

$$W(Q) = \frac{1}{2} C \cdot \sum_{\alpha=1}^3 U_{\alpha\alpha} I_{\alpha}^2 \quad \text{A.8}$$

oder in Operatorform

$$\underline{H} = \frac{1}{2} C (I_1^2 U_{11} + I_2^2 U_{22} + I_3^2 U_{33}) \quad \text{A.9}$$

Für den Spezialfall, daß das Hüllensfeld rotationssymmetrisch um die x_3 -Achse liegt, gilt $U_{11} = U_{22} = -\frac{U_{33}}{2}$ und Gleichung A.9 vereinfacht sich zu:

$$\underline{H} = \frac{1}{2} C (-I_1^2 U_{33} - I_2^2 U_{33} + 2I_3^2 U_{33}) = \frac{1}{4} C U_{33} (3I_3^2 - I^2) \quad \text{A.10}$$

Eigenfunktion dieses Operators sind die Drehimpulseigenfunktionen $|lm\rangle$ und die Eigenwerte sind bestimmt durch

$$\langle lm | \frac{1}{2} C U_{33} (3I_3^2 - I^2) | lm \rangle = \frac{1}{4} C U_{33} [3m^2 - j(j+1)].$$

Die Konstante C ist durch das Quadrupolmoment eQ gegeben, welches bei der ausgerichteten Wellenfunktion $|11\rangle$ vorliegt:

$$eQ = \langle 11 | C (3I_3^2 - I^2) | 11 \rangle = [3j^2 - j(j+1)]C.$$

Damit ergibt sich die Energie der Quadrupolaufspaltung bei Rotationssymmetrie des Feldgradienten um die x_3 -Achse zu:

$$W(Q) = \frac{eQ U_{33}}{4} \frac{3m^2 - j(j+1)}{3j^2 - j(j+1)}$$

speziell für $j = \frac{3}{2}$ (^{57}Fe : $j_a = \frac{3}{2}$)

$$\Delta W(Q) = \frac{eQ U_{33}}{4} (1+1) = \frac{eQ U_{33}}{2} \text{ für } m = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$$

Kerne mit $j < 1$ zeigen keine Quadrupolwechselwirkung. Falls der Feldgradient nicht rotationssymmetrisch ist, führt man einen Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{U_{11} - U_{22}}{U_{33}}, \text{ sowie die Auf- und Absteigeoperatoren}$$

$$I_+ = I_1 + iI_2 \text{ bzw. } I_- = I_1 - iI_2 \text{ ein.}$$

Dann gilt:

$$I_1^2 = \frac{1}{2} (I_-^2 - I_3^2) + \frac{1}{4} (I_+^2 + I_-^2)$$

$$I_2^2 = \frac{1}{2} (I_-^2 - I_3^2) - \frac{1}{4} (I_+^2 + I_-^2)$$

Der Hamiltonoperator Gl. A.9 lautet also mit

$$U_{11} - U_{22} = \eta U_{33} \text{ und } U_{11} + U_{22} = -U_{33}:$$

$$\begin{aligned} H = \frac{eQ}{2j(2j-1)} \cdot \{ \frac{1}{4} [I_+^2 (U_{11} - U_{22}) + I_-^2 (U_{11} - U_{22})] + \\ \frac{1}{2} [I_-^2 (U_{11} + U_{22}) - I_3^2 (U_{11} + U_{22})] + I_3^2 U_{33} \} \end{aligned}$$

$$H = \frac{eQ U_{33}}{4j(2j-1)} [3I_3^2 - I_-^2 + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 - I_-^2)] \quad \text{A.11}$$

$$\text{Mit } I_+ |jm\rangle = \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle$$

$$\text{und } I_- |jm\rangle = \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle$$

folgt für den Fall $j = \frac{3}{2}$

$$I_{+}^2 | \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \rangle = \sqrt{12} | \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \rangle, \quad I_{+}^2 | \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{12} | \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \rangle,$$

$$I_{-}^2 | \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{12} | \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \rangle \quad \text{und} \quad I_{-}^2 | \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \rangle = \sqrt{12} | \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \rangle$$

Man setzt als ψ -Funktion Linearkombinationen der Drehimpulseigenfunktionen nach

$$\psi_n = \sum_m a_n \psi_m \quad \text{für } m = -\frac{3}{2}, \dots, \frac{3}{2} \quad n = 1, 2, 3, 4 \quad \text{an.}$$

Aus $(\underline{H} - E)|\psi\rangle = 0$ erhält man dann die Säkulargleichung für die Energieeigenwerte

$$E = \pm \frac{eQ}{4} \frac{U_{33}}{\sqrt{1 + \frac{\eta}{3}}} \quad \text{A.12}$$

Das Ergebnis ist also auch bei $\eta = 0$ eine Dublettaufspaltung für den Fall $j = \frac{3}{2}$. Das Vorzeichen $+$ gilt für $m = \pm \frac{3}{2}$, das Vorzeichen $-$ für $m = \pm \frac{1}{2}$.

A.2 Magnetische Dipolwechselwirkung

Die magnetische WW des Kernspins mit einem effektiven Magnetfeld am Kernort, dem Hyperfeinfeld, wird durch das Skalarprodukt

$$W(H) = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = - g_K \cdot \mu_K \cdot \vec{I} \cdot \vec{H} \quad \text{A.13}$$

beschrieben, wobei $\mu_K = \frac{eh}{2M_n C}$ für das Kernmagneton und g_K für den gyromagnetischen Faktor stehen.

Wählt man das Koordinatensystem so, daß $\vec{H} = (0, 0, H)$, dann lautet der Hamiltonoperator für den Grundzustand und den angeregten Zustand

$$\underline{H}_{a,e} = - g_{K,a,g} \cdot \mu_K \cdot \vec{I}_3 \cdot H \quad \text{und die zugehörigen Energiewerte} \quad \text{(A.14)}$$

$$E_{a,g} = - g_{K,a,e} \cdot \mu_K \cdot \vec{m} \cdot H \quad \text{(A.15)}$$

Die magnetischen Momente für den angeregten und den Grundzustand sind meist tabelliert und mit

$$\mu_{a,g} = -g_{K,a,e} \cdot \mu_K \cdot j_{a,g} \quad \text{in (A.15) gilt}$$

$$E_{a,g} = \frac{\mu_{a,g} m_{a,g}}{j_{a,g}} \cdot H.$$

Für ^{57}Fe gilt $j_a = \frac{3}{2}$, $j_g = \frac{1}{2}$

und $\mu_a = -0,153 \mu_K$, $\mu_g = 0,0903 \mu_K$ [Weg].

Der Grundzustand spaltet in zwei Terme, der angeregte in vier Terme auf. Je nach Versuchsbedingung (Auswahlregeln) sind damit bis zu acht Linien möglich.

A.3 Kombinierte elektrische Quadrupol- und magnetische Dipolwechselwirkung

Bei der Betrachtung beider Wechselwirkungen war die Orientierung des Hüllenkoordinatensystems (x_1, x_2, x_3) bezüglich der Drehimpulsachse des Kerns x_3' festgelegt worden und zwar derart, daß $x_3 \parallel x_3'$. In Gegenwart eines magnetischen Hyperfeinfeldes am Kernort wird die Drehimpulsachse x_3' parallel zu H ausgerichtet, so daß man zur Bestimmung des Hamiltonoperators für die kombinierte Wechselwirkung nur noch den Winkel zwischen dem elektrischen Feldgradienten und dem Hyperfeinfeld zu betrachten hat.

A.3.1 $H \parallel U_{33}$, $j_a = \frac{3}{2}$, $\eta \neq 0$

Der Grundzustand zeigt nur die Zeemanaufspaltung nach $m = \pm \frac{1}{2}$.

Die getrennt entwickelten Hamiltonoperatoren für den angeregten Zustand (Gl. A.11 und A.14) gelten für parallele Koordinatensysteme. Sie sind voneinander unabhängig und können daher direkt addiert werden.

$$H_{E_2} + H_{M_1} = \frac{\mu_a \cdot H}{j_a} I_3 + \frac{eQ U_{33}}{4j_a(2j_a-1)} [3I_3^2 - I^2 + \frac{1}{2}\eta (I_+^2 - I_-^2)]$$

A.16

Für $j_a = \frac{3}{2}$ ergeben sich dann die Matrixelemente des Operators Gl. A.16.

$$\begin{pmatrix} \frac{3}{2}P + \frac{R}{4} & 0 & \frac{\sqrt{12}}{3}\eta R & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}P - \frac{R}{4} & 0 & \frac{\sqrt{12}}{3}\eta R \\ \frac{\sqrt{12}}{3}\eta R & 0 & -\frac{1}{2}P - \frac{R}{4} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{12}}{3}\eta R & 0 & -\frac{3}{2}P + \frac{R}{4} \end{pmatrix}$$

$$E_m = m_a P, P = \frac{\mu_a \cdot H_0}{j_a}, R = \frac{eQ \cdot U_{33}}{4}$$

Die Energiewerte ergeben sich aus der Säkulargleichung 4. Grades.

$$\begin{aligned} & \left(\frac{3}{2}P + \frac{R}{4} - E\right) \cdot \left(\frac{1}{2}P - \frac{R}{4} - E\right) \cdot \left(-\frac{1}{2}P - \frac{R}{4} - E\right) \cdot \left(-\frac{3}{2}P + \frac{R}{4} - E\right) \\ & + \left(\frac{3}{2}P + \frac{R}{4} - E\right) \cdot \frac{\sqrt{12}}{3}\eta R \cdot \left(\frac{1}{2}P + \frac{R}{4} + E\right) \cdot \frac{\sqrt{12}}{3}\eta R \\ & + \frac{\sqrt{12}}{3}\eta R \cdot \left(-\frac{1}{2}P + \frac{R}{4} + E\right) \cdot \frac{\sqrt{12}}{3}\eta R \cdot \left(-\frac{3}{2}P + \frac{R}{4} - E\right) \\ & + \left(\frac{\sqrt{12}}{3}\eta R\right)^4 = 0 \text{ mit } P = \frac{\mu_a \cdot H_0}{j_a}, R = \frac{eQ \cdot U_{33}}{4j_a(2j_a-1)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \left[\left(\frac{R}{4} - E \right)^2 - \frac{9}{4} P^2 \right] \cdot \left[\left(\frac{R}{4} + E \right)^2 - \frac{P^2}{4} \right] + \left[\left(\frac{R}{4} - E \right) + \frac{3}{2} P \right] \\
 & \left[\left(\frac{R}{4} + E \right) + \frac{P}{2} \right] \cdot \frac{12}{9} n^2 R^2 + \left[\left(\frac{R}{4} - E \right) - \frac{3}{2} P \right] \\
 & \left[\left(\frac{R}{4} + E \right) - \frac{P}{2} \right] \cdot \frac{12}{9} n^2 R^2 + \left(\frac{12}{9} n^2 R^2 \right)^2 = 0
 \end{aligned}$$

Nach [Gon2] ergeben sich dann die 4 Energiewerte:

$$\begin{aligned}
 E \left(+ \frac{3}{2} \right) &= \frac{1}{2} \frac{\mu_a \cdot H_0}{j_a} + \frac{eQ U_{33}}{4} \left[\left(1 + \frac{4\mu_a \cdot H}{eQ U_{33}} \right)^2 + \frac{1}{3} n^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
 E \left(+ \frac{1}{2} \right) &= -\frac{1}{2} \frac{\mu_a \cdot H}{j_a} - \frac{eQ U_{33}}{4} \left[\left(1 - \frac{4\mu_a \cdot H}{eQ U_{33}} \right)^2 + \frac{1}{3} n^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
 E \left(- \frac{1}{2} \right) &= +\frac{1}{2} \frac{\mu_a \cdot H}{j_a} - \frac{eQ U_{33}}{4} \left[\left(1 + \frac{4\mu_a \cdot H}{eQ U_{33}} \right)^2 + \frac{1}{3} n^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
 E \left(- \frac{3}{2} \right) &= -\frac{1}{2} \frac{\mu_a \cdot H}{j_a} + \frac{eQ U_{33}}{4} \left[\left(1 - \frac{4\mu_a \cdot H}{eQ U_{33}} \right)^2 + \frac{1}{3} n^2 \right]^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

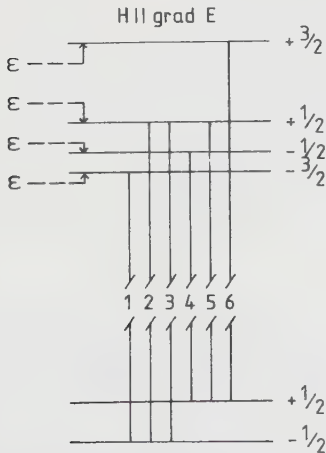


Abb. A.1: Energieniveaus für $H \parallel U_{33}$, $n \neq 0$

Ausgehend vom Termschema nach Zeemannaufspaltung bewirkt die Quadrupolwechselwirkung eine Erhöhung der Niveaus mit $m = \pm \frac{3}{2}$ um E_1 bzw. E_4 , und eine Erniedrigung der Niveaus mit $m = \pm \frac{1}{2}$ um E_2 bzw. E_3 . Ohne Kenntnis von η kann aus solchen Spektren der Feldgradient nicht ermittelt werden.

A.3.2 Beide WW von gleicher Größenordnung $\eta = 0$

Bei kubischen Ferriten tritt sehr oft der Fall auf, daß die magnetische WW zwar groß gegen die elektrische Quadrupolwechselwirkung ist, beide aber nicht parallel liegen.

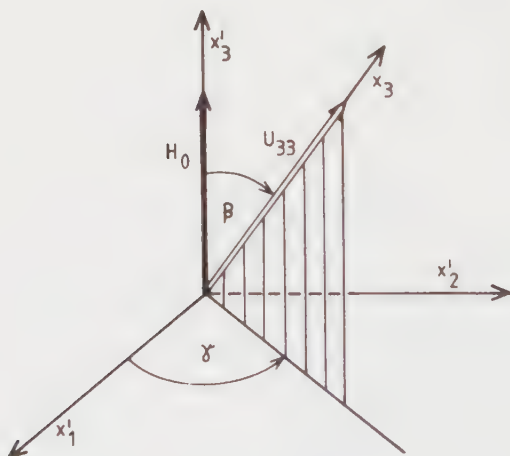


Abb. A.2: Kernsystem und Kristallsystem

Der Feldgradient U_{33} ist für das System x_1, x_2, x_3 definiert. Die Kerneigenschaften gelten für das System x'_1, x'_2, x'_3 . Der Feldgradient sei um die z-Achse rotationssymmetrisch und der Winkel zwischen ihm und H sei β (Abb. A.2). Zur Ver-

einfachung der Darstellung führt man zweckmäßig die Größen

$$P = \frac{\mu_a \cdot H_0}{j_a}, R = \frac{eQ U_{33}}{4j(2j-1)}, \text{ sowie } y = \frac{P}{R} \text{ ein.}$$

Matthias et al. [MatS] geben die nicht verschwindenden Matrixelemente $K_{m,m'} = \frac{H_{m,m'}}{R}$ an:

$$K_{m,m} = -y_m + \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) [3m^2 - j(j+1)]$$

$$K_{m,m-1} = -\frac{3}{2} \cos \beta \sin \beta (1-2m) [(j-m+1)(j+m)]^{\frac{1}{2}}$$

$$K_{m,m-2} = \frac{3}{4} \sin^2 \beta [(j+m-1)(j+m) \cdot (j-m+1)(j-m+2)]^{\frac{1}{2}}$$

Für den angeregten Zustand von ^{57}Fe mit $j_a = \frac{3}{2}$ hat die Matrix $K_{m,m'}$ folgendes Aussehen:

$\begin{matrix} m \\ m' \end{matrix}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
$-\frac{3}{2}$	$+\frac{3}{2}(y+3\cos^2\beta-1)$	$-3\cos\beta\sin\beta\cdot\sqrt{3}$	$3\sqrt{\frac{3}{4}}\sin^2\beta$	0
$-\frac{1}{2}$	$-3\cos\beta\sin\beta\sqrt{3}$	$\frac{3}{2}(\frac{y}{3}-3\cos^2\beta-1)$	0	$3\sqrt{\frac{3}{4}}\sin^2\beta$
$\frac{1}{2}$	$3\sqrt{\frac{3}{4}}\sin^2\beta$	0	$\frac{3}{2}(-\frac{y}{3}-3\cos^2\beta-1)+3\cos\beta\sin\beta\sqrt{3}$	
$\frac{3}{2}$	0	$3\sqrt{\frac{3}{4}}\sin^2\beta$	$3\cos\beta\sin\beta\sqrt{3}$	$\frac{3}{2}(-y+3\cos^2\beta-1)$

(A.18)

Nur in Spezialfällen, z.B. $\beta = 90^\circ$ kann diese Matrix in geschlossener Form diagonalisiert werden.

A.3.3. $\mu H \gg eQ U_{33}$

Für den Fall, daß die elektrische Quadrupolaufspaltung klein gegen die magnetische Wechselwirkung ist, geben die Diagonalelemente der Matrix $K_{m,m}$, direkt die Korrekturen der Eigenwerte 1. Ordnung an, wenn man die elektrische Quadrupolwechselwirkung als Störung der magnetischen Zeemanaufspaltung ansieht.

$$E(m_a) = m_a \cdot P \pm R \cdot (3 \cos^2 \beta - 1)$$

$$= \frac{m_a \mu_a \cdot H}{j_a} \pm \frac{eQ U_{33}}{4} \cdot (3 \cos^2 \beta - 1) \quad A.20$$

Die Verschiebung der Niveaus $(\pm \frac{3}{2})$ und $(\pm \frac{1}{2})$ erfolgt auch hier um gleiche Beträge.

A.3.4 $j = \frac{3}{2}$, Hyperfeinfeld senkrecht zum Feldgradienten

Wählt man das Koordinatensystem so, daß die Achse des Feldgradienten die x_3 -Achse ist und das Hyperfeinfeld in x_1 -Richtung vorliegt, dann kann man den Hamiltonoperator schreiben als:

$$\underline{H} = R(3I_3^2 - I^2) + \frac{1}{2}\eta (I_+^2 - I_-^2) + \frac{1}{2}P (I_+ + I_-) \quad A.21$$

die Matricelemente $\langle m' | \underline{H} | m \rangle$ lauten

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} R & P \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{12}}{3} \eta R & 0 \\ P \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{4} R & P & \frac{\sqrt{12}}{3} \eta R \\ \frac{\sqrt{12}}{3} \eta R & P & -\frac{1}{4} R & P \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{12}}{3} \eta R & P \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{4} R \end{pmatrix} \quad A.22$$

Nun muß man entweder eine unitäre Matrix finden, die $\underline{H}$ diagonalisiert oder nach [Ede] direkt aus der verschwindenden Gleichungsdeterminante die Eigenwerte bestimmen.

$$\begin{vmatrix} \frac{R}{4} - E & P \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{12}}{3} nR & 0 \\ P \frac{\sqrt{3}}{2} & -(\frac{R}{4} + E) & P & \frac{\sqrt{12}}{3} nR \\ \frac{\sqrt{12}}{3} nR & P & -(\frac{R}{4} + E) & P \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{12}}{3} nR & P \frac{\sqrt{3}}{2} & (\frac{R}{4} - E) \end{vmatrix} = 0 \quad \text{A.23}$$

Dies wurde von Krüger [Krü] für $n = 0$ durchgeführt. Die vier Eigenwerte für j_a ergeben sich zu [BoyH]:

$$\begin{aligned} E(+\frac{3}{2}) &= +\frac{1}{2} P + R [1 - y + y^2]^{1/2} \\ E(+\frac{1}{2}) &= -\frac{1}{2} P + R [1 + y + y^2]^{1/2} \\ E(-\frac{1}{2}) &= +\frac{1}{2} P - R [1 - y + y^2]^{1/2} \\ E(-\frac{3}{2}) &= -\frac{1}{2} P - R [1 + y + y^2]^{1/2} \end{aligned} \quad \text{A.24}$$

Die äquidistanten Zeemanniveaus werden durch die zusätzliche Quadrupolwechselwirkung nicht mehr um konstante Beträge verschoben wie bei $\beta = 0^\circ$. Für $0 \leq \beta \leq 90^\circ$ hat Parker die Säkulargleichungen numerisch gelöst [ParK].

In Abb. A.3 sind seine Ergebnisse für $\beta = 0^\circ$, 50° und 90° als Funktion des Parameters y aufgetragen.

$$y = \frac{P}{R} = \frac{\frac{\mu_a H_O}{j_a}}{\frac{eQ}{4j(2j-1)} \frac{U_{33}}{E_2}} = \frac{M_1\text{-Wechselwirkung}}{E_2\text{-Wechselwirkung}}$$

Die Verschiebung der m-Niveaus im Zeemannspektrum wird durch ein $m_{\text{eff}} := \frac{E}{P}$ beschrieben. Auf der Seite der Quadrupolwechselwirkung steht entsprechend ein $m' = \frac{E}{R}$.

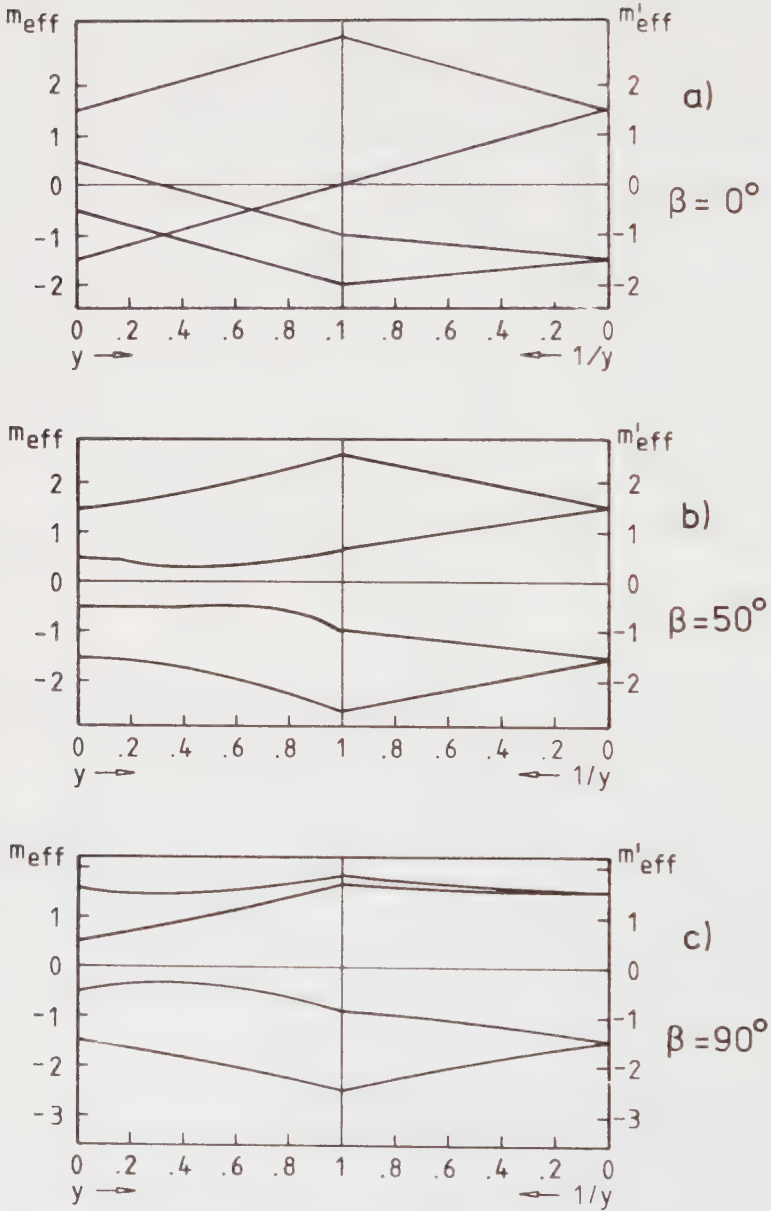


Abb. A.3: Energieniveaus des angeregten Zustandes für $j_a = \frac{3}{2}$ bei elektrischem Feldgradienten und magnetischem Hyperfeinfield unter verschiedenen Winkeln: a) $\beta = 0^\circ$ b) $\beta = 50^\circ$ c) $\beta = 90^\circ$ nach [Park]

Man kann aus der Anzahl der auftretenden Linien manchmal bereits auf β schließen. Beobachtet man ein paramagnetisches Spektrum im äußeren Magnetfeld und spalten beide Linien entsprechend Abb. A.3 auf, dann ist $\beta \approx 0$. Spaltet dagegen entsprechend Abb. A.3 nur eine Linie ($\pm \frac{1}{2}$) auf, dann liegt β bei 90° .

A.4 Polarisation

Polarisierte 14,4 keV γ -Strahlung kann man erzeugen, wenn man die ^{57}Co -Quelle magnetisiert. Bezeichnet θ den Winkel zwischen $\vec{H}$ und $\vec{K}_\gamma$, dann erhält man folgende Polarisation:

$\theta = 0, \vec{H} \parallel \vec{\gamma},$	zirkular polarisiert
$\theta = 90^\circ, \vec{H} \perp \vec{\gamma},$	linear polarisiert
$0^\circ < \theta < 90^\circ,$	elliptisch polarisiert.

A.4.1 Linear polarisierte γ -Strahlung

Beobachtet man senkrecht zur Magnetisierungsrichtung, so emittiert die Quelle (im Feld) 6 linear polarisierte Linien, wobei die Polarisations Ebenen oder $\Delta m = \pm 1$ Linien senkrecht zu denen der $\Delta m = 0$ Linien stehen.

Bei parallelem Feld in Quelle und Absorber können also $\Delta m = \pm 1$ Linien der Quelle nur von $\Delta m = \pm 1$ Übergängen im Absorber absorbiert werden. Gleiches gilt für die $\Delta m = 0$ Linien.

Bei Drehung des Absorberfeldes gegen das Quellenfeld um 90° können die $\Delta m = \pm 1$ Linien der Quelle nur die $\Delta m = 0$ Übergänge anregen und umgekehrt.

So kann man durch wahlweise Anregung Übergänge zuordnen und damit zunächst Informationen über Spinstrukturen gewinnen [Gon2].

A.4.2 Zirkular polarisierte γ -Strahlung

Falls H groß genug ist, Quelle und Absorber vollständig zu polarisieren, fallen die Linien mit $\Delta m = 0$ weg. Die Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ sind zirkular polarisiert mit positiver, bzw. negativer Helizität h . Dabei werden Linien mit $\Delta m = +1$ von Übergängen mit $\Delta m = -1$ absorbiert. Das resultierende Spektrum besteht bei verschiedenen großen Feldern in Quelle und Absorber aus 8 Linien.

Aus der Lage der Linien kann man auf die Vorzeichen der Hyperfeinfeldern in Quelle und Absorber schließen. Abb. A.4 zeigt das Spektrum einer α -Fe Absorberfolie, aufgenommen mit einer ^{57}Co -Quelle in diamagnetischem Rhodium, wobei sich Quelle und Absorber im Feld $H = 5,0 \text{ T}$ parallel zur γ -Strahlung befinden. Das Hyperfeinfeld in Fe ist negativ [HanH2], das in der diamagnetischen Matrix positiv.

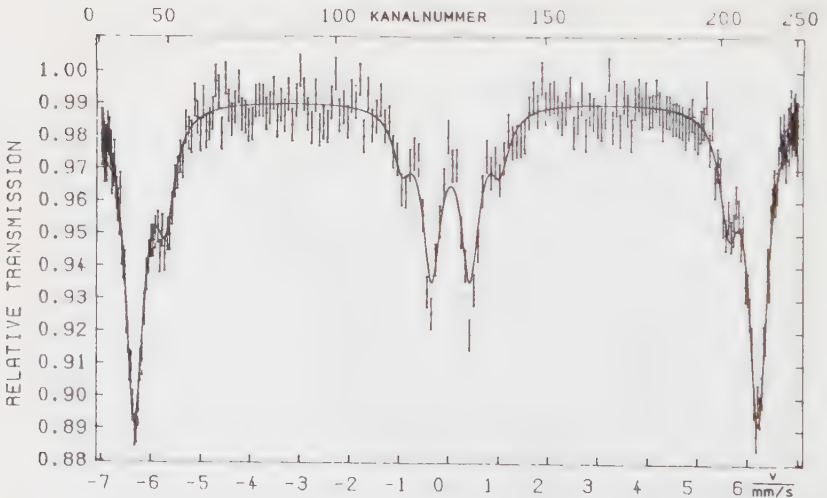


Abb. A.4: Mössbauerspektrum einer $12,5 \mu\text{m}$ dicken Eisenfolie; Quelle und Absorber im Magnetfeld ($H \parallel \gamma$)

Zusammenfassung

1) Spindichte

Mit Hilfe des Mössbauereffektes konnte die lokale mittlere Spindichteverteilung auf B-Plätzen in Fe^{2+} und Fe^{3+} enthaltenden Ferriten bestimmt werden. Ausgehend von einer statistischen Verteilung der eingebauten Störstellen entstehen lokal angepaßte Ladungsdichten der 3 d-Elektronen. Die gemessenen Hyperfeinfeldverteilungen konnten mit einem solchen Modell qualitativ und quantitativ angepaßt werden. Über diese Arbeit hinausgehende Untersuchungen an metallischen Systemen zeigten, daß man hier einen mittleren Ladungszustand mit mittlerer Spindichte findet, dessen Schwerpunkt sich bei Substitution jeweils nur verschiebt. An amorphen Legierungen $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{80}\text{B}_y\text{P}_{20-y}$ [FraRLW] wurden symmetrische, gleichbleibende Spindichteverteilungen gefunden, deren Schwerpunkt bei Substitution lediglich infolge einer veränderten mittleren d-Spindichte verschoben wurde. Das gleiche Ergebnis wurde bei kristallisierten, substituierten Legierungen $\text{Fe}_3\text{B}_{1-x}\text{C}_x$ beobachtet. [FraHKR] Nach einem Seitenblick auf metallische Systeme mit Bandcharakter kann man bei den hier behandelten Ferriten eine kontinuierliche Spindichteverteilung ausschließen. Die Ferrite mit $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ auf B-Plätzen zeigen lokal diskrete Spindichten, die sich aus der substitutionellen Unordnung ergeben.

2) Ladungstransfer

Solche Spindichten, die Ladungszuständen zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} entsprechen, entstehen durch schnellen lokalen elektronischen Austausch. Für die Systeme $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ wurden im Konzentrationsbereich $0,05 \leq x \leq 0,35$ bei $T = 4,8 \text{ K}$ Hinweise auf langsameren Austausch als 10^7 s^{-1} gefunden.

Bei dieser lokalen Austauschfrequenz handelt es sich nicht um die aus elektrischen Messungen gefundene Hoppingfrequenz.

Neben Spindichte und Ladungstransfer wurden weitere Teilergebnisse erzielt:

- a) Untersuchungen an pulverisierten Einkristallen von Fe_3O_4 zeigten, daß man die Quadrupolaufspaltung eines Fe^{2+} -II-Gitterplatzes aus den verschiedenen Orientierungen der orthorhombischen c-Achse bezüglich des Hyperfeinfeldes ableiten kann.
- b) Durch Verwendung zirkular polarisierter γ -Strahlung konnte der Fit des schlecht aufgelösten Tieftemperaturspektrums von Fe_3O_4 quantitativ durchgeführt werden. Die Literaturergebnisse konnten durch Linienbreiten und Intensitäten ergänzt werden.
- c) Für das System $\text{Co}_x \text{Fe}_{3-x} \text{O}_4$ wurde für $0 \leq x \leq 1$ und abgeschreckte Proben der Ordnungsparameter $\delta(x)$ als exponentiell gegen den Sättigungswert $\delta(1) = 0,82$ verlaufend, bestimmt. Vereinfachend kann das System für $x \leq 0,7$ als nahezu vollständig invers betrachtet werden.

Literaturverzeichnis

- AbrHP Abragam, A., J. Horowitz and M.H.L. Pryce, Proc. Royal Society (London) A 230, 169 (1955)
- AgrB Agresti, Bent, Nucl. Inst. and Math; 72, 235 (1969)
- And Anderson, P.W., Superexchange in Magnetism I, Rado Suhl
N.Y. 1963
- Aus Austin, I.G. and N.F. Mott, Adv. Phys. 18, 41 (1969)
- BaST Bashkirov, Tliatov, Siniavsky, Electron Technol., Warschau,
4, 3 (1971)
- BauC Bauminger, R., S.G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer and E. Segal,
Phys. Rev. 122, 1447-1450 (1961)
- Belp Belozerskii, G.N. and Y.T. Pavlyukhin, Sov. Phys. Sol. State
19, 745 (1977)
- BerM Berkooz, O. and M. Malamud, Sol. State Comm. 6, 186 (1968)
- BoeW Boekema, C., F. van der Woude and G.A. Sawatzky, Physica
86-88 B, 948 (1977)
- BonM Bonstrom, D.B., A.H. Morrish and L.A.K. Watt, J. Appl. Phys.
32, 272 S (1961)
- BoyH Boyle, A.J.F. and H.E. Hall, Reports on Progress in Physics
25, 441 (1962)
- BunN Bunget, I., C. Nistor and M. Rosenberg, J. Phys. C1, 274 (1971)
- ChaF Chappert, J. and R.B. Frankel, Phys. Rev. Lett. 19, 570 (1967)
- ConR Constantin, C. and M. Rosenberg, Sol. State Comm. 9, 675 (1971)
- Dan Danon, J., Lectures on the Mössbauer Effect, Gordon and
Breach, N.Y., 1976
- DehK1 Dehmelt, H.G. und H. Krüger, Z. Physik 129, 401 (1951)
- DehK2 Dehmelt, H.G. und H. Krüger, Z. Physik 130, 385 (1951)
- DemMS Demidowitsch, Maron and Schuwalowa, Numerische Methoden
der Analysis, VEB Verlag, Berlin (1968)
- Dez Dezsi, Proc. of the Conf. of the Appl. of the Mössbauer
Effect, Akad. Kiado Budapest, 1971
- Die van Diepen, A.M., Physica 86-88 B, 955 (1977)

- DieL van Diepen, A.M. and F.K. Lotgering, Physica 86-88 B, 961 (1977)
- DobLR Dobson, D.C., J.W. Linnett and M.M. Rahman, J. Phys. Chem. Sol: 31, 2727 (1970)
- Dom Domenicali, C.A., Phys. Rev. 78, 458 (1950)
- Ede Eder, G., Quantenmechanik B I, Nr. 264, 1968
- Edm Edmonds, A.R., Drehimpule in der Quantenmechanik B I, 53 (1960)
- EvaPV Evans, B.J., L.-S. Pan and R.H. Vogel, AIP Conf. Proc. 29, 390 (1976)
- Fra Francombe, M.H., J. Phys. Chem. Sol. 3, 37 (1957)
- Fra2 Franke, H., Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Inst. f. Werkstoffe d. E.-Technik 1974
- FraHKR Franke, H., U. Herold, U. Köster and M. Rosenberg, 3rd Int. Conf. on rapidly quenched Metals, Brighton 1978 im Druck
- FraR1 Franke, H. and M. Rosenberg, J. Magn. Magn. Mat. 4, 186 (1977)
- FraR2 Franke, H. and M. Rosenberg, Physica 86-88 B, 965 (1977)
- FraR3 Franke, H. and M. Rosenberg, DPG-Tagung Freudenstadt, J. Magn. Magn. Mat. 1979, im Druck
- FraRLW Franke, H., M. Rosenberg, F.E. Luborsky and J.L. Walter, IEEE Trans. Magn. 14, 952 (1978)
- FraRW1 Franke, H., M. Rosenberg, T.E. Whall and M.R.B. Jones, J. Magn. Magn. Mat. 6, 151 (1977)
- FraRW2 Franke, H., M. Rosenberg, T.E. Whall and M.R.B. Jones, J. Magn. Magn. Mat. 7, 223 (1978)
- ForH Forster, A.A., N. Halder und G.M. Kalvius, Messtechnik 12, 347 (1972)
- FreF Freeman, A.J. and R.B. Frankel, Hyperfine Interactions in Academic Press, N.Y. 1967
- FreW1 Freeman, A.J. and R.E. Watson, Phys. Rev. Lett. 5, 498 (1960)
- FreW2 Freeman, A.J. and R.E. Watson, Hyperfine Interactions in Magnetic Materials, in 'Magnetism', Rado Suhl IIA, N.Y. 1965
- FujS Fuji, Y. and G. Shirane, Phys. Rev. B 11, 2036 (1975)

- GalH Galeczki, G. and A.A. Hirsch, J. Magn. Magn. Mat. 7, 230 (1978)
- Gib1 Gibb, T.C., Principles of Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London, 1975
- Gib2 Gibb, T.C., in Spectroscopy vol. I, 255 by B.P. Straughan and S. Walker, Chapman and Hall, London 1975
- Gon1 Gonser, U., Mössbauer Spectroscopy, Springer Berlin, 1975
- Gon2 Gonser, U., Magnetic Structure Studies by ME Proc. 2nd Symp. on Low Energy X- and Gamma Sources and Applications, Univ. of Texas, Austin 1967
- GreG Greenwood, N.N., and T.C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London 1971
- HägA Häggström, L., H. Annersten, T. Ericsson, R. Wäppling, W. Karner and S. Bjarman, Hyperfine Interactions 5, 201 (1978)
- HanH1 Hanna, S.S., J. Heberle, C. Littlejohn, G.J. Perlow, R.S. Preston and D.H. Vincent, Phys. Rev. Lett. 4, 177 (1960)
- HanH2 Hanna, S.S., J. Heberle, G.J. Perlow, R.S. Preston and D.H. Vincent, Phys. Rev. Lett. 4, 513 (1960)
- HanM Haneda, K. and A.H. Morrish, Phys. Lett. 64 A, 259 (1977)
- HarK Hargrove, R.S. and W. Kündig, Sol. State Comm. 8, 303 (1970)
- HarP Hartmann-Boutron, F. and M.F. Perrin, Compt. Rend. 261, 5408 (1965)
- HesR Hesse, J. and A. Rubartsch, J. Phys. E 7, 526 (1974)
- IidM1 Iida, S., K. Mizushima, M. Mizoguchi and J. Mada, AIP Conf. Proc. 29, 388 (1976)
- IidM2 Iida, S., K. Mizushima, M. Mizoguchi, J. Mada, S. Umemura J. Yoshida and K. Nakao, Physica 86-88 B, 957 (1977)
- IizS Iizunii M. and G. Shirane, Sol. State Comm. 17, 433 (1975)
- ImbM Imbert, P. and E. Martel, Compt. Rend. 261, 5404 (1965)
- JaiDG Jain, G.C., B.K. Das and N.C. Goel, Ind. J. Pure Appl. Phys. 14, 87 (1976)
- JonH Jonker, G.H. and S. van Houten, Semiconducting Properties of Transition Metal Oxydes in Halbleiter Probleme VI, F. Sauter 1961
- Kai1 Kaindl, G., Nucl. Inst. Meth. 66, 277 (1968)

- Kai2 Kaindl, G., private Mitteilung
- KliS Klinger, M.I. and A.A. Samokhvaliv, Phys. Stat. Sol. (b) 79, 9 (1977)
- Kop Kopfermann, H., Kernmomente, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 1956
- KovS Kovtun, N.M. and A.A. Shamyakov, Sol. State Comm. 13, 1345 (1973)
- Krü Krüger, H., Z. Phys. 130, 371 (1951)
- Kru Krupicka, S., Physik der Ferrite, Vieweg Braunschweig 1973
- Kün Kündig, W., Nucl. Inst. and Meth. 48, 219 (1967)
- KünH Kündig, W. and R.S. Hargrove, Sol. State Comm. 7, 223 (1969)
- KuiB Kuipers, A.J.M. and V.A.M. Brabers, Phys. Rev. B 14, 1401 (1976)
- LanB Landolt, Börnstein, Gruppe III, Band 4 a Springer Verlag, Berlin 1970
- LinR Linnett, J.W. and M.M. Rahman, J. Phys. Chem. Sol. 33, 1465 (1972)
- LipS Lipson, H. and H. Steeple, Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns, Macmillan, London 1968
- LotD Lotgering, F.K. and A.M. van Diepen, J. Phys. Chem. Sol. 38, 656 (1977)
- Lux Lux, H., A. Stock und A. Staehler, Prakt. der quant. Analyse, Bergmann, München 1967
- MadI1 Mada, J. and S. Iida, J. Phys. Soc. Jap. 39, 1627 (1975)
- MadI2 Mada, J. and S. Iida, J. Phys. Soc. Jap. 42, 1184 (1977)
- MatS Matthias, E. and W. Schneider, Phys. Rev. 125, 261 (1961)
- Mor Morel, J.P., J. Phys. Chem. Sol. 28, 629 (1967)
- MüLS Müller, W. und H. Schmalzried, Ber. d. Bunsengesellschaft 68, 170 (1964)
- MurL Murray, P.J. and J.W. Linnett, J. Phys. Chem. Sol. 37, 619 (1976)
- NicB Nicolau, P., I. Bunget, M. Rosenberg and I. Belciu, IBM J. Res. Develop. 14, 248 (1970)
- NisB Nistor, C.I., C. Boekema, F. van der Woude and G.A. Sawatzky, Proc. 5th Int. Conf. on Mössbauer Spectroscopy 1975

- OkPE Ok, H.N., L.S. Pan and B.J. Evans, Phys. Rev. B 17, 85 (1978)
- OnoI Ono, K. and A. Ito, Phys. Soc. Jap. 19, 899 (1964)
- PanE Pan, L.-S. and B.J. Evans, AIP Conf. Proc. 34, 181 (1976)
- Par Parker, P.M., J. Chem. Phys. 24, 1096 (1956)
- Park Parker, R., Electrical Transport Properties, ED D.J. Craik: Magnetic Oxides, Wiley & Sons, NY 1975 (Chapter 8)
- ParT Parker, R. and C.J. Tinsley, Proc. Intern. Conf. on Ferrites, Univ. Tokyo Press 1971, Kyoto (p. 591)
- RobW Robbings, M., G.K. Wertheim, R.C. Sherwood and D.N.E. Buchanan, J. Phys. Chem. Sol. 32, 717 (1971)
- RomC Romanov, V.P. and L.F. Checherskaya, Phys. Stat. Sol. (b) 49, K 183-K 187 (1972)
- RomCE Romanov, V.P., V.D. Checherski and V.V. Eremenko, Phys.Stat. Sol. (a) 9, 713 (1972)
- RubF Rubinstein, M. and D.W. Forester, Sol. State Comm. 9, 1675 (1971)
- RubS Rubinstein, M. and G.H. Strauss, AIP Conf. Proc. 10, 1384 (1972)
- SamS Samuels, E.J. and O. Steinsvoll, Phys. Stat. Sol. (b) 61, 615 (1974)
- SawC Sawatzky, G.A., J.M.D. Coey and A.H. Morrish, J. Appl. Phys. 40, 1402 (1959)
- SawW Sawatzky, G.A. and F. van der Woude, J. Phys. C. 6, 47 (1974)
- SawW1 Sawatzky, G.A., F. van der Woude and A.H. Morrish, J. Appl. Phys. 39, 2 (1968)
- SawW2 Sawatzky, G.A., F. van der Woude and A.H. Morrish, Phys. Rev. 183, 383 (1969)
- SawW3 Sawatzky, G.A., F. van der Woude and A.H. Morrish, Phys. Rev. 187, 747 (1969)
- ShiC Shirane, G., S. Chikazumi, J. Akimitsu, K. Chiba, M. Matsui and Y. Fujii, J. Phys. Soc. Jap. 39, 949-957 (1975)
- SmiW Smit, J. and H.P.J. Wijn, Ferrites, J. Wiley and Sons N.Y. 1959
- TanT Tanaka, M. and T. Takora and Y. Aigama, J. Phys. Soc. Jap. 21, 262 (1966)

- UmeI Umemura, S. and S. Iida, J. Phys. Soc. Jap. 44, 341 (1978)
- WäpH Wäppling, R., L. Häggstrom, S. Rundquist and E. Karlsson, J. Sol. State Chem. 3, 276 (1971)
- WatF Watson, R.E. and A.J. Freemann, Phys. Rev. 123, 2027 (1961)
- Weg Wegener, H., Der Mössbauereffekt ... B I, Nr. 2/2a, Mannheim 1966
- Wer1 Wertheim, G.K., Mössbauer Effect, Principles and Applications, Academic Press N.Y. 1964
- Wer2 Wertheim, G.K., Phys. Rev. 121, 1, 63 (1961)
- WhaJ Whall, T. und M. Jones, private Mitteilung
- WhaR Whall, T.E., C. Rigo, M.R.B. Jones and A.J. Pointon, Proc. Int. Conf. Ferrites 2, Paris 1976
- WicW Wickmann, H.H. and G.K. Wertheim, in Chemical Applications of the Mössbauer Effect, Goldanskii, V. and R.H. Herbert, Eds. Academic Press (1968)
- WouS van der Woude, F. and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B. 4, 3159 (1971)
- VerH1 Verwey, E.J.W. and E.L. Heilmann, J. Chem. Phys. 15, 174 (1947)
- VerH2 Verwey, E.J.W., P.W. Haayman and F.C. Romeijn, J. Chem. Phys. 15, 181 (1947)
- YamSC Yamada, T., K. Suzuki and S. Chikazumi, Appl. Phys. Lett. 13, 172 (1968)
- YosI Yoshida, J. and S. Iida, J. Phys. Soc. Jap. 42, 230 (1977)
- Zac Zacharias, H.J., Phys. Stat. Sol. (a) 22, K 85 (1974)

Diese Arbeit entstand am Institut für Experimentalphysik VI an der Ruhr-Universität Bochum.

Sie wurde von Prof. Dr. M. Rosenberg betreut, dem ich an dieser Stelle sehr herzlich für seine Anregungen und fruchtbaren Diskussionen danken möchte.

In der Aufbauphase des Instituts fand ich große Unterstützung im Lehrstuhl von Prof. Dr. E. Kneller. Ihm und seinen Mitarbeitern danke ich dafür,

daß mir Herr Prof. Dr. Haberey großzügig die Mitbenutzung der dortigen Mössbauerapparatur gestattete,

daß ich die Probenpräparation dort durchführen durfte,

daß mir Frl. A. Fischer bei der fotografischen Arbeit sehr behilflich war und

daß die dortige Werkstatt jederzeit gern und schnell unbürokratisch geholfen hat.

Große Unterstützung fand ich bei Herrn Dipl. Phys. M. Crone bei der Durchführung der magnetischen Messungen.

Besonderen Dank schulde ich Dr. T. E. Whall, Portsmouth Polytechnic, England für die Überlassung der F-substituierten Proben.

Beim apparativen Aufbau gab mir Herr Prof. Dr. G. Kaindl viele freundliche Anregungen.

Praktische Unterstützung erhielt ich durch die Herren R. Wernhardt und F. Kleimann.

Ihnen allen sei hiermit herzlich gedankt.

Hilmar Franke

4630 Bochum-1, 10.1.79
Gutenbergstraße 10

L E B E N S L A U F

tabellarisch

Geburtsdatum: 26. Juni 1946
Geburtsort: 5882 Meinerzhagen, BRD
Eltern: Arbeiter Josef Franke und Hausfrau Hedwig Franke
Familienstand: verheiratet

Ausbildung:

April 1952 - März 1956	Volksschule in Wiebelsaat/Meinerzhagen
April 1956 - März 1962	Realschule in Meinerzhagen Mittlere Reife
April 1962 - März 1965	Lehre als Physiklaborant am Max-Planck-Institut für Arbeitsphysiologie in Dortmund
31.3. 1965	vorzeitige Lehrabschlußprüfung
April 1965 - 30.9.1967	Besuch des Westfalenkollegs in Dortmund
30.9. 1967	Hochschulreife
Okt. 1967 - Sept.1970	Studium der Physik an der Universität Hamburg
30.4. 1970	Vordiplom in Physik an der Universität Hamburg
Okt. 1970 - März 1974	Fortsetzung des Physikstudiums an der Ruhr-Universität Bochum
Febr. 1972 - Jan. 1974	Diplomarbeit im Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik von Prof. Dr. Kneller unter Prof. Dr. Haberey
22.4. 1974	Diplom der Physik an der Ruhr-Universität Bochum
April 1974 - Dez. 1974	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Experimentalphysik unter Prof. Dr. Rosenberg an der Ruhr-Universität Bochum
Jan. 1975 -	Wissenschaftlicher Angestellter unter Prof. Dr. Rosenberg Beginn der Promotionsarbeit

Hilmar Franke

olifo
druck

laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 4321